УДК 541.8.002

Багал Л. **И.** Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М., «Машиностроение», 1975, 456 с.

В книге приведены общие сведения и дана характеристика современного состояния химии и технологии инициирующих взрывчатых веществ как-то: фульминатов, азидов, стифнатов, тетразена, перекиси органических соединений; особое внимание обращено на получение солей азотистоводородной кислоты. Описаны физические и химические свойства ВВ. Дан анализ и систематизированы результаты зарубежных и отечественных исследований по способам и технологии получения инициирующих ВВ.

Рассмотрены основные правила техники безопасности при работе с инициирующими ВВ.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников заводов и научно-исследовательских институтов химической промышленности. Она будет также полезна студентам и аспирантам вузов.

Табл. 50, ил. 43, список лит. 663 назв.

31402-422
Б ~~ноо /нн~~ БЗ-50-8-75

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель настоящей книги — изложение основных сведений современного состояния химии и технологии инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ).

Народное хозяйство требует их в очень больших количествах и исключительно высокого качества. Средства инициирования, как правило, малогабаритны и сравнительно несложны.

Опубликовано значительное количество работ по различным вопросам химии и технологии ИВВ.

Технология производства инициирующих взрывчатых веществ непрерывно меняется. Сделано много в направлении отхода от ручного труда, перехода на поточные, механизированные процессы производства.

Эта книга является первой обобщающей работой в области инициирующих взрывчатых веществ. До настоящего времени вопросы химии и технологии ИВВ были рассеяны в многочисленных научно-технических публикациях. Поэтому как инженерам и работникам заводов, так и исследователям, было чрезвычайно трудно получить правильное представление о технологических процессах инициирующих взрывчатых веществ и их получении.

Автор сделал попытку систематизировать материал, опубликованный в открытой советской и зарубежной литературе. Перечень использованной литературы приводится в конце книги.

В книге также уделено внимание вопросам, связанным с мероприятиями по технике безопасности производства инициирующих взрывчатых веществ. Техника безопасности при получении ИВВ является необходимым условием обеспечения нормального хода производства, безаварийности и личной безопасности работников заводов и лабораторий.

Конечно, знакомство со многими работами, не упомянутыми в данной книге, не могло не повлиять на содержание. За такие неумышленные пробелы автор приносит извинения.

Автор считает себя глубоко обязанным своим коллегам за их критику и многочисленные предложения, высказанные после просмотра рукописи, а также считает своим приятным долгом выразить благодарность и признательность профессору Б. В. Гидаспову, доцентам В. Д. Николаеву, Ю. Н. Данилову, Г. И. Колдоб- ской и другим за рецензирование книги и ценные советы.

Все замечания и предложения по книге просьба высылать по адресу: 107885, Москва, Б-78, 1-й Басманный пер., 3, изд-во «Машиностроение».

ВВЕДЕНИЕ

Инициирующие[1] взрывчатые вещества (ИВВ) применяются, как правило, в качестве инициаторов взрывных процессов для возбуждения детонации бризантных взрывчатых веществ (БВВ).

Характерные особенности инициирующих взрывчатых веществ:

1) способность детонировать от простого начального импульса (удара, трения, накола острием жала, луча огня);

2) короткий период нарастания скорости взрывчатого распада до максимума, т. е. легкость перехода от горения к детонации.

У инициирующих ВВ ускорение взрывчатого распада больше, чем у бризантных ВВ.

Инициирующие ВВ иногда называют первичными, так как они детонируют непосредственно от простого начального импульса. В отличие от них бризантные ВВ, взрыв которых в условиях практического применения возникает вторично (от взрыва инициирующего взрывчатого вещества), называют вторичными.

Способность ИВВ, взятых в небольших количествах, возбуждать детонацию других ВВ называется их инициирующей способностью. Она характеризуется предельным инициирующим зарядом, т. е.' минимальным количеством инициирующего ВВ, способного в определенных условиях вызывать детонацию бризантного ВВ.

Инициирующая способность ИВВ при одном и том же вторичном заряде, использованном при одних и тех же условиях, зависит от ряда факторов: плотности инициирующего ВВ, степени его чистоты, размеров кристаллов, условий его снаряжения и др.[2]

ИВВ применяются при изготовлении многих средств инициирования, которые предназначены для возбуждения детонации БВВ или для воспламенения порохов и взрывчатых веществ. В первом случае, как правило, применяются индивидуальные соединения, во втором — различные смеси, в которые в качестве составляющей могут входить ИВВ.

Важнейшие представители индивидуальных инициирующих взрывчатых веществ:

---

1 От латинского слова initiare — начинать.

2 Инициирующая способность и нлияние на нее ряда факторов подробнее будут рассмотрены при описании свойств гремучей ртути.

1. Соли тяжелых металлов гремучей кислоты, например, гремучая ртуть $Hg(ONC)_2$.

2. Соли тяжелых металлов азотистоводородной кислоты, например, азид свинца $Pb(N_3)_2$; сюда же относятся некоторые из органических производных азотистоводородной кислоты, как, например, циануртриазид $C_3N_3(N_3)_3$ и др. Многие из органических азидов являются псевдоинициирующими ВВ, так как они легко взрываются от простого начального импульса, но имеют большой период нарастания скорости взрывчатого распада до максимума (малое ускорение взрывчатого превращения) и не обладают инициирующей способностью в обычных условиях применения.

3. Некоторые соли тяжелых металлов ароматических оксинитросоединений (пикраты, ди- и тринитрорезорцинаты), относящиеся к псевдоинициирующим ВВ и широко применяющиеся при изготовлении различных средств инициирования.

4. Некоторые производные азотоводорода тетразена H_2N— NH—N—NH, как, например, гуанилнитрозоамингуанилтетразен общей формулы $C_2H_8ON_{10}$-

5. Некоторые производные пятичленного гетероциклического соединения тетразола

N ----N
Ч
CH или
N—NH/

6. Некоторые производные аминов ароматического ряда; сюда относятся соли диазо- и нитродиазопроизводных, а также диазо- оксиды и хиноидиазиды.

7. Некоторые представители класса органических перекисей общей формулы R—O—O—R.

8. Ацетилениды некоторых тяжелых металлов.

В различные смеси, применяемые во втором случае, могут входить ИВВ, кислородсодержащие соединения, горючие вещества и другие добавки специального назначения.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ИНИЦИИРУЮЩИМ ВЗРЫВЧАТЫМ ВЕЩЕСТВАМ

К основным требованиям, предъявляемым к инициирующим взрывчатым веществам, относятся следующие.

1. Высокая инициирующая способность, которая обеспечивает безотказное возбуждение взрыва в заряде БВВ с применением малых количеств ИВВ.

2. Безопасность в обращении и применении; многие инициирующие ВВ не могут быть использованы на практике вследствие их высокой чувствительности к внешним воздействиям, в частности, при снаряжении средств инициирования, применяемых для изготовления взрывателей, так как при выстреле и встрече снаряда с преградой могут произойти преждевременные

разрывы снарядов. Однако малочувствительные ИВВ также неприемлемы, так как для возбуждения в них взрывчатого разложения требуется большое количество внешней энергии.

3. Хорошая сыпучесть и прессуемость ИВВ. В каждое изделие при помощи механических мерок (по объему) вводят очень небольшое количество (доли грамма) ИВВ. Инициирующее вещество должно обладать хорошей сыпучестью.

Требование хорошей прессуемости вызывается условиями применения ИВВ в средствах инициирования, так как прессование предупреждает высыпание, повышает плотность, понижает чувствительность веществ к внешнему воздействию и тем самым делает применение средств инициирования более безопасным. При оценке прессуемости ИВВ большое значение придается их способности выдерживать высокие давления.

4. Стойкость ИВВ (так как средства инициирования приходится применять в металлических оболочках, следует учитывать возможность взаимодействия ВВ с металлами) в различных условиях, например, при повышенной влажности; в среде, содержащей повышенное количество углекислого газа; при низких температурах (от —50 до —60° С); при повышенных температурах (+60°X). ИВВ, не выдерживающие длительного срока хранения в этих условиях, практической ценности не имеют.

В некоторых случаях к ИВВ предъявляются дополнительные требования, зависящие от назначения средств инициирования.

1. Высокая термическая стойкость, требуемая от средств инициирования, применяемых в нефтяной и газовой промышленности при проведении с помощью термостойких ВВ торпедировочно- прострелочных работ в глубоких скважинах при температурах до 250° С и выше и давлениях до 1200 кгс/см^2. Инициирующие ВВ, применяемые для этой цели, после выдержки при этих температурах в течение 6 ч обеспечивают нормальное возбуждение детонации соответствующих зарядов ВВ.

2. Средства инициирования, применяемые для подрыва оксиликвитных ВВ, должны сохранять свои свойства при температуре жидкого кислорода (—183° С).

3. Инициирующие вещества, применяемые для снаряжения капсюлей-детонаторов лучевого действия, должны иметь хорошую восприимчивость к лучу огня.

Желательно, чтобы ИВВ, применяемые для снаряжения капсюлей-детонаторов накольного действия, обладали хорошей восприимчивостью к наколу острием стального жала.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ИНИЦИИРУЮЩИМИ ВЗРЫВЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

При работе с ИВВ необходимо строго соблюдать установленные правила выполнения отдельных операций технологического процесса, в частности, количественные соотношения исходных материалов и указанный для данной операции температурный режим; любые самые незначительные отклонения от установленного технологического процесса недопустимы.

Внесение даже самых незначительных изменений в утвержденный технологический процесс без тщательной проверки их может привести к

аварии при производстве ИВВ или отрицательно отразиться при использовании веществ для снаряжения средств инициирования или, наконец, при применении средств инициирования, снаряженных измененными ИВВ.

Любые изменения технологического процесса, направленные на повышение производительности труда, улучшение качества выпускаемой продукции, снижение расхода исходных материалов, увеличение выхода продукта, улучшение условий труда работающих на производстве и т. п., могут и должны проводиться в строгом соответствии с утвержденным для этого порядком.

Рабочие и инженерно-технические работники, работающие с ИВВ, должны периодически (один раз в месяц) проходить соответствующий инструктаж и не реже одного раза в шесть месяцев подвергаться медицинскому осмотру.

Нельзя допускать к работе рабочих, не знающих четко правила работы и правила техники безопасности. Сменный мастер обязан детально ознакомить рабочего с операцией, показать правильные приемы работы, сообщить меры предосторожности и правила техники безопасности. Сменный мастер обязан постоянно наблюдать за всеми действиями рабочего и руководить им до тех пор, пока он полностью не освоит правильные приемы работы и не будет четко знать правила техники безопасности. Для каждой операции устанавливается определенный срок обучения.

Оборудование, с которым рабочему приходится иметь дело, должно быть в полной исправности. Работать на неисправном оборудовании не разрешается. О всех неисправностях оборудования и неполадках в работе рабочий обязан немедленно сообщить мастеру и не приступать к работе до их устранения. Самостоятельно, без специальной инструкции, ремонтировать оборудование не разрешается.

Все работы по получению ИВВ должны проводиться рабочими в установленной для каждой операции спецодежде и при действующей вентиляции.

Продолжительность рабочего дня для рабочих, непосредственно занятых на производстве инициирующих взрывчатых веществ, не должна превышать шести часов.

Г л а в а 1 **ФУЛЬМИНАТЫ**

1.1. ОТКРЫТИЕ ГРЕМУЧЕЙ РТУТИ

Гремучая ртуть, по-видимому, была получена еще в в XVII столетии, как это видно из сообщения Кункеля в 1690 г. [80]. Несмотря на это сообщение, с полным основанием можно утверждать, что честь открытия гремучей ртути принадлежит английскому химику Говарду. В 1800 г. Говард [72] впервые получил и тщательно исследовал гремучую ртуть. Он пришел к этому открытию благодаря тому, что водород в то время считали базой соляно|1 кислоты. Он взял спирт (вещество, богатое водородом) и азотную кислоту (богатую кислородом), растворил красную окись ртути в азотной кислоте, а затем влил раствор в спирт. Через несколько минут почувствовался характерный запах и появился густой белый

дым. Из раствора выпал кристаллический осадок. Говард решил, что в процессе взаимодействия спирта и азотной кислоты образовалась соляная кислота, которая прореагировала с окисью ртути с образованием хлорной ртути. Он отфильтровал осадок, промыл, высушил его, а затем на сухой продукт подействовал крепкой серной кислотой ■— произошел взрыв. Опыт был Говардом повторен, получился тот же результат.

Говард подверг полученную гремучую ртуть тщательному исследованию, при этом он затронул ряд важных вопросов, касающихся получения и свойств этого нового соединения. Говард доказал, что вместо окиси ртути можно брать металлическую ртуть. Он установил оптимальные соотношения между ртутью, азотной кислотой и спиртом, которые необходимо *соблюдать при* приготовлении гремучей ртути. В своей работе он подчеркнул, что при получении гремучей ртути нужно вливать в спирт раствор ртути в азотной кислоте, а не наоборот.

Говард подробно изучил свойства открытого им вещества. Прежде всего он нашел, что гремучая ртуть взрывается при ударе ее молотком на наковальне или от трения и электрической искры. Затем он определил температуру вспышки гремучей ртути, которая оказалась равной 368° по Фаренгейту (187° С).

В результате опытов, поставленных в Вульвическом арсенале (Англия), Говард пришел к заключению, что гремучая ртуть, благодаря мгновенному местному действию, не может применяться для стрельбы из огнестрельного оружия, но ее можно использовать для подрыва пришедших в негодность артиллерийских орудий и снарядов.

Говард изучал действие на гремучую ртуть серной, азотной и соляной кислот. Очень крепкая серная кислота вызывает взрыв гремучей ртути почти в момент соприкосновения. Говард объясняет это большим количеством тепла, выделяющегося при разложении гремучей ртути. При менее крепкой серной кислоте взрыва не происходит, выделяется лишь много газообразных продуктов, которые можно собрать, если кислота значительно разбавлена водой.

Среди продуктов разложения гремучей ртути соляной кислотой Говард нашел щавелевую кислоту. В результате своих исследований он сделал заключение, что гремучая ртуть состоит из 21,28% щавелевой кислоты, 64,72% ртути и 14% эфирного азотистого газа (этилнитрита).

Говард делал попытки получить аналогичным путем, как для ртути, взрывчатые соединения для золота, платины, сурьмы, олова, меди, железа, свинца, цинка, никеля, висмута, мышьяка и марганца. Все эти попытки окончились неудачей. Только серебро дало аналогичное соединение — гремучее серебро.

Гремучая ртуть довольно быстро нашла применение для приготовления ударных составов для охотничьих ружей в виде лакированных зерен, всевозможных затравок в бумажной, восковой или медной оболочке.

В начале 20-х гг. XIX столетия французскому военному министерству было предложено ружье, в котором воспламенение пороха производилось ударным составом, содержащим гремучую ртуть. Была образована комиссия для исследования ударных составов вообще и гремучертутных в особенности. В состав комиссии входил Гей-Люссак. Комиссия должна была высказаться, между прочим, относительно опасности, которую представляет изготовление, перевозка и применение гремучертутных

капсюлей. Отчет комиссии, рекомендовавшей применение гремучей ртути, был представлен в 1825 г. [33].

Вскоре после открытия академиком Российской Академии наук Б. В. Петровым явления электрической дуги видный русский военный инженер—подполковник И. И. Фитцум в 1807 г. предложил применить электричество для воспламенения на расстоянии брандеров и подводных мин (подводных фугасов). В 1812 г. С. П. Власов и П. Л. Шиллинг приступили к опытам по осуществлению электрического воспламенения пороховых зарядов. Эти опыты протекали весьма успешно и с 1834 г. электрический метод воспламенения получил признание в инженерном корпусе, а вскоре был принят на вооружение русской армии. В дальнейшем улучшении качества электрозапалов принимал участие выдающийся электротехник академик Б. С. Якоби. Новый запал стал эффективным после того, как Якоби поместил в центре платиновой про- ёолочки электрозапала зерна Легко воспламеняющегося порошкй— гремучей ртути или гремучего серебра.

М. М. Боресков [4] и Д. Малков [17] отмечают, что до 1851 г. применялись запалы с платиновой проволокой и гремучим серебром.

В Руководстве для действия гальваническими приборами и принадлежностями, изданном в 1859 г., указано, что для большей верности для воспламенения насаживают на середину платиновой проволочки небольшой шарик гремучего или ударного пороха. В то время русский ударный порох состоял из смеси гремучей ртути и селитры в пропорции 3 : 1 [1].

В 1854 г. русский изобретатель А. П. Давыдов сконструировал и изготовил ударно-механическую мину, употребив в качестве запалов лепешки или готовые капсюли с гремучей ртутью. Первые же опыты показали, что взрыв подобной мины происходит с такой скоростью и такой силой, что разрушительное действие заряда превосходит взрыв пороха, заключенного в любую прочную оболочку, но воспламеняемого обычным запалом.

Но как сама мина, так и предложенный в 1854 г. новый способ воспламенения были неодобрены руководителями инженерного ведомства, морским ученым комитетом и комитетом по подводным минам.

Передовые люди России развернули в печати широкую кампанию в защиту изобретений Давыдова [15]. Обсуждение в открытой печати его предложений и выводов различных комиссий позволило воспользоваться опубликованными данными А. Нобелю, который в 1867 г. взял патент на гремучертутный запал.

С 60—70-х гг. прошлого столетия применение гремучей ртути значительно расширилось и до 1912—1915 гг. она была единственным инициирующим веществом, которое получило широкое практическое применение.

В последнее время гремучая ртуть постепенно в отдельных средствах инициирования вытесняется другими веществами, более стойкими и удобными в производстве и обращении.

1.2. [СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ГРЕМУЧЕЙ РТУТИ

После Говарда исследованием гремучей ртути занимались Бертолле [36], Фуркруа и Тенар [59]. В их исследованиях вещества, выделяющиеся

при распаде гремучей ртути при действии на нее щелочей и кислот, принимались за составные части гремучей ртути. Это понятно, если исходить из обычных представлений того времени о минеральных солях и их превращениях при действии щелочей и кислот. Если гремучая ртуть является солью, то, по воззрениям того времени, она должна быть образована соединением основания с кислотой. Основание, по-видимому, было найдено — это окись ртути. На вопрос же, какая кислота входит в состав гремучей ртути, Бертолле, Фуркруа и Тенар ответа дать

И

не могли. Для решения его потребовались многочисленные исследования на протяжении почти целого столетия. Прежде всего было детально исследовано другое, аналогичное гремучей ртути, вещество — гремучее серебро, впервые полученное Говардом.

В двадцатых годах XIX столетия была опубликована работа о способе приготовления и составе гремучего серебра, принадлежащая молодому немецкому химику, впоследствии знаменитому ученому Либиху [90], который начал заниматься изучением гремучего серебра еще будучи аптекарским учеником в Дармштадте (Германия).

Дальнейшие исследования Либих проводил в Париже, сначала один, а потом совместно с Гей-Люссаком. Либих подробно исследовал отношение гремучего серебра к основаниям, установил сходство между гремучим серебром и гремучей ртутью, произвел их анализ и пытался определить природу той кислоты, производными которой являются гремучие соли (гремучее серебро, гремучая медь и проч).

При действии известковой воды на гремучее серебро последнее постепенно растворяется, остается черный осадок окиси серебра. То же наблюдается, если кипятить гремучее серебро с раствором гидрата окиси калия, натрия, стронция, бария и магния. Во всех случаях при растворении гремучего серебра в щелочах выделяется некоторое количество окиси серебра. При выпаривании этих растворов гремучего серебра Либих получал прекрасно образованные кристаллы солей калия, натрия, кальция, стронция, бария и магния. Либих назвал их ф у л ь м и н а т а м и. Эти соли взрываются при нагревании и ударе.

В 1824 г. появилось замечательное для того времени по своей точности исследование гремучего серебра, проведенное Либихом и Гей-Люссаком [91]. В результате анализа авторы пришли к заключению, что гремучему серебру отвечает формула $Ag_20_4C_4N_2$ при относительной атомной массе 0 = 8 и C = 6 (по современным обозначениям $Ag_20_2C_2N_2$). При этом считалось, что два атома кислорода принадлежат серебру, а два атома кислорода соединены с элементами гремучей кислоты (с группой циана).

Либих и Гей-Люссак считали, что, вероятно, различные фульминаты образуют ряд особых солей одной и той же кислоты, составленной из одного атома кислорода и циана, которая, несомненно, по их мнению, есть циановая кислота.

Около того времени, когда была опубликована работа Либиха и Гей-Люссака, появилось исследование циановой кислоты и ее солей Велером.

Отмечая тождественность состава циановой кислоты, исследованной Велером, и гремучей кислоты при таком резком различии в их свойствах, Гей-Люссак [91] указал, что для объяснения этого различия следовало бы принять во внимание различные способы соединения их элементов

(атомов) между собой. Как известно, позднее это явление получило название и з о м е р и и .

Результат анализа гремучего серебра, произведенный Либи- хом и Гей-Люссаком, вызвал недоверчивое отношение со стороны Берцелиуса [37].

В сороковых годах прошлого столетия появилась краткая заметка в учебнике органической химии Жерара [65], которому принадлежит крупная роль в истории химии гремучей кислоты. Жерар указывает, что фульминаты являются производными двухосновной кислоты, которой он дает формулу $C_2H_2N_20_2$. Перечисляя известные в то время соли гремучей кислоты, Жерар придает им формулы из расчета, что водород гремучей кислоты заменяется эквивалентным количеством данного металла. Таким образом, формула гремучего серебра по Жерару будет $C_2Ag_2N_20_2$, двойная гремучая соль серебра и калия — C_2 (AgK) N_20_2 и т. д. По мнению Жерара, фульминаты являются нитропроизводными цианистых соединений. Это он выражает следующим образом: нормальный исходный тип CH_3CN, фульминат CH_2 $(N0_2)$ CN. При этом Жерар замечает, что его предположение подтверждается тем обстоятельством, что в фульминатах с двумя металлами только один металл открывается реагентами подобно полицианистым соединениям. Что же касается существования нитрогруппы в составе гремучих соединений, Жерар не дает этому никакого объяснения.

Взгляды Либиха и Гей-Люссака относительно строения гремучей кислоты как некоторого производного, сходного с циановой кислотуй, получили поддержку в работе Гладстона [67]. После того как Велер указал, что при действии аммиака на циановую кислоту образуется мочевина, Гладстон решил исследовать, не будет ли мочевина получаться из фульмината, содержащего в своем составе аммиак (из двойной аммиачномедной гремучей соли при удалении из нее меди сероводородом). Действительно, ему удалось доказать, что продуктами распада аммиачномедной гремучей соли при действии сероводорода являлись мочевина и роданистый аммоний. Он объясняет эту реакцию тем, что при разложении аммиачномедной соли половина гремучей кислоты, соединенная с аммиаком, дает мочевину NH_4CNO —^ NH_2CONH_2, другая половина гремучей кислоты, соединенная с медью, реагирует с сероводородом и дает роданистую кислоту и воду:

$$HCNO + H_2S \rightarrow HCNS + H_20.$$

В середине пятидесятых годов XIX столетия с новыми взглядами на строение гремучей кислоты выступили Л. Н. Шишков и А. Кекуле. Шишков провел ряд очень важных наблюдений над гремучей кислотой и ее полимером — фульминуровой кислотой (см. ниже). Исходя из представления, что в строении этих веществ должно существовать известное сходство, Л. Н. Шишков результаты наблюдений над одним веществом применял для того, чтобы уяснить природу другого, и высказал любопытный взгляд на строение как гремучей кислоты, так и ее полимера — фульминуровой кислоты.

В своей первой работе (1855 г.) Л. Н. Шишков [25, 105] приводит состав гремучей ртути, анализ которой он произвел с большой точностью:

	Найдено, %	По теории (нз расчета на формулу $Hg(CNO)_2$)
C	8,48	8,43
H	70,8	70,4
g	0	8
N	9,92	9,84
.		

Ртуть определялась Шишковым при прокаливании гремучей ртути с негашенной известью, углерод и азот — сжиганием с окисью меди, водород не был найден.

Для исследования строения гремучей кислоты в пятидесятых годах прошлого столетия представляло большой интерес выяснить, находится ли в ее частице нитрогруппа или нет. Действуя сероводородом и сернистыми щелочными металлами на фульминуро- вую кислоту, чтобы восстановить нитрогруппы, и получив отрицательный результат, Шишков пришел к выводу, что как фульми- нуровая, так и гремучая кислоты не содержат такой группировки.

Уже через год Л. Н. Шишков [26, 105] меняет свое мнение относительно наличия нитрогруппы в частице гремучей кислоты, вероятно, под влиянием Кекуле, авторитет которого был очень высоким.

Кекуле считал [77], что гремучая кислота по своему строению представляет нитроацетонитрил. Исходя из представлений Жерара, что гремучая кислота есть нитропроизводное соединение, аналогичное синильной кислоте, — ацетонитрила CH_3CN (сам Жерар, по-видимому, придавал этому мало значения, так как в последующих изданиях учебника органической химии он о нем не упоминает), Кекуле пришел к выводу, что гремучая ртуть и гремучее серебро содержат половину своего азота в виде нитрогруппы и половину азота в соединении с углеродом в виде циана

N = C—C=Hg.

$N0_2$

Исходя из метана CH_4, можно, по мнению Кекуле, подойти к строению гремучей ртути путем последовательного замещения одних групп другими.

Например: CH_4 — метан; $CHC1_3$ — хлороформ; $C\ (NO_a)\ C1_3$ — хлорпикрин; CH_3CN — ацетонитрил; $C(N0_2)H_2CN$ — нитроацетонитрил (гремучая кислота); $C(N0_2)HgCN$ — гремучая ртуть.

Существенным подтверждением воззрения, что гремучая ртуть является производным нитроацетонитрила, по мнению Кекуле [77], служит взаимодействие гремучей ртути с бромом. При этом было получено бесцветное кристаллическое вещество и маслообразная жидкость. Кристаллическое вещество в воде нерастворимо, легко

растворяется в спирте и эфире, откуда выделяется в виде прекрасно образованных кристаллов. По запаху напоминает хлорпикрин. Оно очень летучее даже при обыкновенной температуре, плавится при 50° С, при 130—135° С кипит с разложением, при сильном нагревании взрывается.

Анализ кристаллического вещества дал состав $C_2N_20_2Br_2$. Кекуле этому веществу приписывает следующую формулу строения:

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ Br—C—CN \\ | \\ Br \end{array}$$ — дибромнитроацетонитрил.

Образование дибромацетонитрила из гремучей ртути без выделения углекислоты, тесная близость этого соединения по составу и свойствам к хлопикрину в глазах Кекуле служат доказательством, что рациональной формулой гремучей ртути является C (NOJ) CNHg.

Но Кекуле в своих работах не дает прямых доказательств, что вещество состава $C_2N_20_2Br_2$ является действительно дибромнитроацетонитрилом. Как впоследствии было найдено, дибромнитроацетонитрил Кекуле ^есть дибромфуроксан.

Образование гидроксиламина при действии соляной кислоты на гремучую ртуть, найденное в начале 80-х гг. прошлого столетия Эренбергом и Карстаньеном и почти одновременно с ними Штейнером, явилось крупным событием в истории развития воззрений на строение гремучей кислоты. Оно послужило стимулом для возникновения новых теорий и представлений. Строение гремучей кислоты по Кекуле в виде нитроацетонитрила $CNCH_2$ $(N0_2)$ основывалось на предположении Жерара, что в частице ее должна находиться нитрогруппа $N0_2$.

Многолетние исследования Кекуле и его последователей сводились главным образом к тому, чтобы установить наличие этой нитрогруппы в продуктах многообразного превращения гремучей кислоты. Образование гидроксиламина, не объяснимое на основании формулы Кекуле, нанесло первый существенный удар этим представлениям. Кроме того, в дальнейшем было найдено, что «дибромнитроацетонитрил» Кекуле имеет совершенно другое строение. Таким образом, это стройное доказательство Кекуле относительно строения гремучей кислоты окончательно рухнуло.

После работ Эренберга и Карстаньена в 80-х гг. появилось несколько новых формул строения гремучей кислоты, причем в каждой из них учитывалась возможность образования гидроксиламина при распаде гремучей кислоты.

Первой по времени является формула Ш^ейнера. Штейнер [108] показал, что при обработке гремучей ртути крепкой соляной кислотой из раствора выделяются кристаллы солянокислого гидроксиламина.

Незадолго до этого В. Мейер и его ученики показали, что все изонитросоединения, т. е. вещества, содержащие группу =C=NOH, при действии крепкой соляной кислотой дают гидросиламин, что водород этой группы способен замещаться металлом и спиртовым радикалом и, наконец, что они при распаде способны выделять синильную кислоту. Отмечая полное совпадение приведенных реакций с тем, что наблюдается с гремучей ртутью, Штейнер пришел к выводу, что гремучая ртуть

принадлежит к группе изонитро- соединений. В этом случае, по мнению Штейнера, гремучая кислота должна являться простейшим из существующих изонитро- соединений: HON=C=C=NOH — диизонитрозоэтилен.

Чтобы подкрепить свои выводы, Штейнер определял прежде всего количество хлористоводородного гидроксиламина, получающегося при разложении гремучей ртути соляной кислотой, и нашел, что в образовании его действительно количественно принимают участие оба атома азота молекулы гремучей кислоты.

В своих рассуждениях Штейнер совершенно не касается очень важного вопроса, каким образом могло образоваться непредельное изонитрозосоединение HON=C=C=NOH, где атомы углерода связаны между собой двойной связью, когда для получения гремучей ртути берется этиловый спирт CH_3CH_2OH — предельное вещество.

После Штейнера появились работы Дайверса [54] и Армстронга [32], которые были посвящены критике формулы Штейнера. Эти работы не внесли ничего принципиально нового в развитие взглядов на строение гремучей кислоты.

В 90-х гг. прошлого столетия с новыми воззрениями на строение гремучей кислоты выступили одновременно Голлеман и Шолль.

Шолль [106] в своей работе пришел к заключению, что при окислении глиоксима трудно допустить образование двойной связи между углеродными атомами. По его мнению, при этом происходит потеря водородных атомов гидроксиламинной группы с образованием пероксидного производного

H—C=NOH н—C=N—O

H—C=NOH H—C=N—O

Последняя формула по Шоллю и является наиболее вероятной формулой строения гремучей кислоты. Одновременно с Шоллем Голлеман, анализируя предложенные ранее различными авторами формулы строения гремучей кислоты, пришел к заключению, что все реакции гремучей кислоты нельзя объяснить одной формулой и гремучую кислоту следует рассматривать как особого рода тау- томерное соединение, которое реагирует один раз по формуле Кекуле, другой — по формуле Штейнера. По Голлеману переход одной формулы в другую станет понятным, если в качестве переходной формы взять формулу Шолля:

H_2=C—N0_2— H— C=N—O— C=NOH 1 I

II

C=N ^-H—C=N-0^-C=N0H.

(Кекуле) (Шолль) (Штейнер)

Позднее у Шолля возник вопрос: не является ли гремучая кислота наиболее простейшим из возможных оксимов — карбилок- симом C=NOH?

Карбилоксим должен давать металлические соли, при действии кислот выделять гидроксиламин, т. е. должен показать все реакции гремучей кислоты. Затем под влиянием различных реагентов должен испытывать перегруппировку Бекмана. Например, подобно тому, как бензофеноксим

QHgx

>C=NOH

CeH/

при действии хлористого ацетила переходит в бензанилид C H

^ $C_eH_6CONHC_eH_B$,

CfiHs

-w

так карбилоксим в этих же условиях должен превращаться в изо- циановую кислоту или в ее производное — ацетилизоциановую кислоту CONCOCHg. Подобное заключение, по словам Шолля, вполне подтверждается его исследованием под действием хлористого ацетила на гремучую ртуть.

После подобного рода сопоставлений между свойствами гремучей кислоты и карбилоксима, естественно, можно было ожидать, что Шолль из двух рассматриваемых им формул строения гремучей кислоты

H—C=N—O

| | и C=NOH

H—C=N—O

остановится на последней. Но Шолль не делает подобного вывода. Объяснения, очевидно, нужно искать в том, что, приняв формулу карбилоксима C=NOH, Шолль должен был бы допустить существование двухвалентного углерода, как это высказал через некоторое время Неф. Но Шолль не решился на подобный шаг.

В начале 70-х гг. прошлого столетия появились работы В. Мей- ера и его сотрудников над нитропроизводными предельных углеводородов. Отметив, что известные в то время в небольшом ко-

личестве соединения этого рода (в отличие от ароматических нитропроизводных) получены разнообразными, не поддающимися обобщению приемами, В. Мейер указал способ получения нитропроизводных предельных углеводородов. Этот способ состоял во взаимодействии соответствующих йодопроизводных углеводородов с нитритом серебра $RI + AgN0_2 \longrightarrow RN0_2 + Agl$. Этим способом были приготовлены нитрометан CH_3NO_s, нитроэтан $C_2H_5N0_2$, нитропропан $C_3H_7N0_2$ и др. Изучая их свойства, В. Мейер и его сотрудники [94] отметили характерную особенность этих соединений, не встречающуюся у нитропроизводных ароматических углеводородов, а именно: водород, соединенный с тем же атомом углерода, как и нитрогруппа — $N0_2$, здесь обладает способностью замещаться металлами. Например, нитрометан CH_3N0_2 и нитроэтан $C_2H_5N0_2$ дают натрий нитрометан CH_2NaN0_2 и натрийнитро- этан $C_2H_4NaN0_2$, где натрий, по их мнению, непосредственно связан с углеродом.

Для нитрометана CH_3N0_2 и нитроэтана $C_2H_5N0_2$ были получены металлические производные тяжелых металлов—ртути, серебра, *свинца, меди и др. — действием соответствующих* солей на натрийнитрометан и натрийнитроэтан. Приготовляя эти производные для нитроэтана, В. Мейер и его сотрудники, между прочим, надеялись получить соединения, аналогичные гремучей ртути (исходя из формулы Кекуле для гремучей кислоты CH_2N0_2CN — нитроацетонитрил). Никаких особенностей здесь подмечено не было. Большой интерес, однако, представило ртутное

производное нитрометана, образующееся в виде желтого порошка при действии водного раствора хлорной ртути на раствор натрийнитрометана. Открытие его повлекло несчастный случай. Ассистент В. Мейера Рилье приготовил вещество в значительном количестве и высушивал его в вакууме над серной кислотой для дальнейших опытов. Когда он перемешивал вещество стеклянной *палочкой,* произошел взрыв, повредивший Рилье руки и глаз. Дальнейшее исследование было прекращено. Анализа продукта не было сделано. Ему придавали вероятный состав $Hg(CH_2N0_2)_2$.

Причины этих исключительных взрывчатых свойств ртутного производного нитрометана долгое время оставались загадочными. Разгадку этому явлению дал в 1894 г. Неф [99], который отрицательно отнесся к взглядам В.Мейера и его сотрудников на строение металлических нитропроизводных предельных углеводородов. В. Мейер считал, что щелочной металл в этих солях связан непосредственно с атомом углерода

Na Na
I I
H—C-H, CH_3-C-H,
I ■ i NO_2 NO_2

но работами Нефа и др. (Михаэля, Ганча) было показано, что образование соли нитропарафинов связано с их внутримолекулярной перегруппировкой.

Первичные и вторичные нитропарафины могут существовать в двух таутомерных формах, из которых одна (псевдоформа) переходит в другую (ациформу) при миграции атома водорода к кислороду нитрогруппы:

/>

RCH_2N0_2=RCH = N< ;

OH

R\ R\ ^O

R>CHNO,= R>C=N<OH-

Таким образом, первичные и вторичные нитросоединения при взбалтывании с растворами едких щелочей медленно растворяются в них, образуя растворимые в воде соли, представляющие собой соли аци-нитросоединений.

Отсюда металлические производные нитрометана и нитроэтана должны иметь следующие формулы строения:

H~C— H CH_3—C—H

II 1 II

/N\ /N\

O ONa, O ONa.

По Нефу натрийнитрометан в чистом виде лучше всего получать действием металлического натрия на эфирный раствор нитрометана. Это очень непрочное и интересное соединение. При действии небольшого количества воды он мгновенно разлагается со значительным разогреванием и иногда со взрывом. При испарении водного раствора получается сода, нитрит натрия и другие соединения.

Из металлических производных нитрометана наибольший интерес представляло изучение ртутного соединения, имеющего, по мнению В. Мейера, вероятный состав $Hg(CH_2N0_2)_2$. Неф не нашел в нем водорода. По его наблюдениям, если быстро приливать эфирный раствор натрийнитрометана к раствору хлорной ртути, то сначала получается белый осадок, который очень быстро желтеет с образованием продукта следующего состава:

0 O

т т

H_2C=N—ONa H_2C=N—Oч

+ $HgCl_2$-.2NaCl+ >Hg.

H_2C=N—ONa H_2C=N—O^x

1 I

O O

Это вещество, по Нефу, существует только несколько мгновений, и при интрамолекулярном окислении оно тотчас же теряет воду и переходит в гремучую ртуть

!!т
|H_2|C = N-0$_4$ C=N-O$_4$
>Hg-2H$_a$O+ >Hg.
IHX=N—CX C=N-O/
1 1 i

:_____ 9;

На основании приведенного синтеза Неф предложил следующие
C=N—OЧ
формулы строения гремучей ртути: ^ ^^/Hg и гремучей

кислоты C = N—O—H.

Формула строения гремучей кислоты, предложенная Нефом и допускающая наличие двухвалентного углерода, хорошо объясняет ее многообразные превращения и сильно выраженную склонность к полимеризации, соединению с сероводородом, соляной, серной и другими кислотами, к образованию солей и пр.

Большой интерес представляет продукт присоединения к гремучей кислоте хлористого водорода—формилхлоридоксим (хлор- ангидрид формгидроксамовой кислоты)

H\ ^>C = N—OH.

Еще Либих и Гей-Люссак указывали, что при действии хлористого водорода на гремучую ртуть чувствуется запах синильной кислоты, но, к своему удивлению, соответствующими реакциями они не могли констатировать ее присутствия. Неф показал, что в этих условиях образуется формилхлоридоксим. Для получения фор- милхлоридоксима он исходил из фульмината натрия, на водный раствор которого действовал соляной кислотой

Hx
C=N—O—Na + 2HC1 ->) C = NOH + NaCl.

Формилхлоридоксим экстрагировался эфиром. Эфир отгонялся сначала в потоке сухого воздуха, а потом раствор концентрировался в вакууме при возможно низкой температуре. После испарения эфира в вакууме получались длинные игольчатые кристаллы формилхлоридоксима.

Это же вещество было получено из гремучего серебра при действии на него охлажденной до 0° С разбавленной соляной кислоты. Происходила энергичная реакция и чувствовался сильный запах синильной кислоты. После некоторой выдержки, взбалтывания и фильтрации получался прозрачный раствор, содержавший два вещества: первое — формилхлоридоксим, который извлекался эфиром и в дальнейшем выделялся при испарении последнего, и вто-

H\

рое — серебряное производное формилхлоридоксима y>C=NOAg,

растворимое в воде. Это последнее вещество можно рассматривать как продукт присоединения хлористого водорода к фульминату серебра AgONC. При действии соляной кислоты оно отчасти разлагается на формилхлоридоксим и AgCl.

Формилхлоридоксим представляет собой прозрачное кристаллическое вещество. При обыкновенной температуре оно очень быстро разлагается с выделением тепла и шипением, при температуре приблизительно 40° С разложение происходит мгновенно с образованием углекислоты и гидроксиламина. Формилхлоридоксим, как было указано выше, имеет запах синильной *кислоты* и вредно действует на глаза.

Подобные же соединения с гремучей кислотой дают сероводород и серная кислота:

Нч кНч
Hs/)C=NOH, HSO/ >C=NOH.
тиогидроксамовая кислота; формилсульфатоксим (смешанный ангидрид серной и гидроксамовой кислот)

Резюмируя свои наблюдения, Неф указывает, что соли гремучей кислоты можно синтезировать следующими четырьмя способами:

1) из натрийнитрометана

$2CH_2 = N—ONa + HgCl_2$ -»$(CNO)_2$ Hg + NaCl + $2H_aO$;

I

O

2) из формилхлоридоксима H\

/C = NOH + $2AgN0_3$ — C = NOAg + AgCl + $2HN0_3$;

3) из формилсульфатоксима

H\

>C=NOH + $3AgN0_3$ - C=NOAg + Ag_2S0_4 + $3HN0_3$;

4) из тиогидроксамовой кислоты

H\

C=NOH - $3AgN0_3$ —> C=NOAg + Ag_2S + $3HN0_3$.

Относительно формулы строения гремучей кислоты, предложенной Нефом, были высказаны различные критические замечания [92, 10, 109], но все они базировались на недостаточно точных опытах или умозрительных предположениях.

В 1905 г. Велер [124] приготовил чистый безводный фульминат натрия и определил его молекулярный вес, который оказался равным 64,4 (вместо теоретического 65,09 для NaONC). Таким образом, работа Велера решила вопрос о строении гремучей кислоты как карбилоксима в пользу формулы Нефа.

Формула гремучей кислоты C=N—OH, предложенная Нефом, переписанная в символах электронной теории, приводит к формуле

б- б+
: С ЕЕ N—OH или Cs=N—OH.

Наличие неподеленной электронной пары у атома углерода гремучей кислоты проявляет себя в реакции гремучей кислоты с хлористым водородом образованием формилхлоридоксима (хлоран- гидрида формгидроксамовой кислоты)

$$^{H}\backslash >C=N—OH.$$
$$CV$$

Углерод гремучей кислоты с неподеленной электронной парой, являясь активным центром, определяет большую реакционную способность гремучей кислоты и ее солей.

Формула гремучей ртути

$$Hg(ON=\hat{}C)_2.$$

1.3. ГРЕМУЧАЯ КИСЛОТА

Гей-Люссак и Либих в своем замечательном исследовании гремучего серебра [91] делали попытки получить гремучую кислоту, разлагая гремучее серебро соляной, йодистоводородной и сероводородной кислотами. Но все эти попытки остались безуспешными. Соляная кислота разлагает гремучее серебро даже на холоде, при этом, по словам Гей-Люссака и Либиха, выделяется синильная кислота, но не замечается ни аммиака, ни углекислоты. Образуется «особая» кислота, содержащая хлор, углерод и азот.

Либих и Гей-Люссак решили определить количество синильной кислоты, выделяющейся при разложении гремучего серебра соляной кислотой. Для удаления паров синильной кислоты через прибор пропускали водород. Водород потом проходил через приемник, содержащий раствор азотнокислого серебра, где должно было получиться цианистое серебро

$$AgN0_3 + HC1 - AgCN + HN0_3.$$

Но к величайшему изумлению Либиха и Гей-Люссака цианистого серебра не получилось. Аналогичные результаты были получены при разложении гремучего серебра йодистоводородной кислотой.

Разгадку этому непонятному явлению дал много лет спустя Неф, который указал, что при разложении гремучего серебра соляной кислотой образуется формилхлоридоксим, имеющий запах синильной кислоты.

Позднее Эренберг [56] пытался получить гремучую кислоту. Получив при действии хлористого водорода на гремучую ртуть в воде весь азот в виде гидроксиламина и весь углерод в виде муравьиной кислоты

$$Hg\ (ONC)_2 + 2HC1 + 4H_20 — 2HCOOH +$$

$$+ 2NH_2OH + HgCl_2,$$

Эренберг решил испробовать действие хлористого водорода на гремучую ртуть при полном отсутствии воды, надеясь получить свободную гремучую кислоту. Он действовал сухим газообразным хлористым водородом на совершенно сухую гремучую ртуть, находящуюся в колбе под слоем абсолютного эфира. Колба с эфиром охлаждалась льдом. Хлористый водород пропускался через эфир до тех пор, пока он не переставал поглощаться. Эфирный раствор отфильтровывался от сулемы, он обладал сильным запахом синильной кислоты. При фильтровании часто случалось, что складки фильтра обугливались, когда растворенный в эфире продукт после испарения эфира разлагался с шипением. При фильтровании на

стенках сосуда появлялись тонкие игольчатые кристаллы. Чтобы их выделить, Эренберг выпаривал эфирный раствор на водяной бане, при этом получалась клейкая масса, которая разлагалась с шипением. Эренберг пытался испарять эфир под вакуумом и здесь тоже после испарения эфира происходило быстрое разложение. Вследствие таких неудач Эренберг отказался получить в чистом виде продукт, растворенный в эфире.

Дальнейшие опыты в этом направлении проводились Шольви- ном [107]. Он изучал действие разбавленной серной кислоты на фульминат натрия, при этом жидкость попеременно окрашивалась то в желтый, то в розовый цвет и сильно пахла синильной кислотой (особенно при недостаточном охлаждении). Жидкость тотчас же взбалтывали с эфиром, который быстро отделялся от водного раствора. В эфирном растворе спустя короткое время начинала подниматься температура, причем иногда настолько, что эфир закипал. Это обстоятельство указывало, на то, что образовавшаяся гремучая кислота претерпевала дальнейшее превращение. Присутствие в эфирном растворе в первый момент гремучей кислоты подтверждает следующий опыт: если приготовленную смесь раствора фульмината натрия и серной кислоты возможно быстрее обработать эфиром, эфир быстро слить и сейчас же одну порцию его взболтать с водным раствором $AgN0_3$, то образуется белый осадок гремучего серебра. Другую порцию эфирного раствора Шольвин оставлял стоять около 10 мин. Если ее потом взболтать с серебряным раствором, то получается красный осадок полимера гремучей кислоты, выделенного Шольвином из эфирного раствора—изоциануровой кислоты (по Виланду метафульминуровой кислоты).

Окончательно ясность в решение вопроса о получении свободной гремучей кислоты внесли много лет спустя работы Виланда и его сотрудников. Виланд и Гесс [116, 117] показали, что Шоль- вин действительно имел свободную гремучую кислоту. Сильно охладив эфирный раствор, они просасывали через него воздух насосом при помощи капилляра. Пары с воздухом проходили затем через холодильник, охлаждаемый раствором льда и соли, и поглощались 5-процентным раствором $AgNO_s$, тотчас же выделялось гремучее серебро. Таким образом, по словам Виланда и Гесса, доказано, что гремучая кислота существует в свободном состоянии не только в растворе, но и как газ при низкой температуре (около —5° С).

Установив существование гремучей кислоты в свободном состоянии, Виланд и Гесс приступили к изучению ее полимеризации. Если эфирный раствор гремучей кислоты оставить при обыкновенной температуре, то гремучая кислота быстро исчезает, превращаясь полностью в открытую Шольвином [107] метафульминуро- вую кислоту C3N3O3H3; при этом пропадает характерный запах синильной кислоты. Эфирный раствор остается неизменным только при сильном охлаждении, причем короткое время. Таким образом, очевидно, что метафульминуровая кислота является продуктом полимеризации гремучей кислоты. Детальным изучением ее и занялись Виланд и Гесс [116]. Они тщательно исследовали предложенные для нее формулы строения и пришли к .заключению, что наиболее вероятной является формула вида

HONNOH
II II

нс-с—с
II I N-----O

(изонитрозоизоксазолоноксим).

Что же касается механизма процесса полимеризации гремучей кислоты в метафульминуровую, то, по мнению Виланда и Гесса, он совершенно подобен тому, что известно для синильной кислоты, которая от следов щелочи полимеризуется в аминомалонитрил

H
I
3HCN —»N = C—C—C н N,
I
NOH
II
3CNOH—> H-C—C-C=NOH.
II I N

O

После Виланда долгое время не появлялось исследований относительно способности гремучей кислоты к существованию в свободном состоянии. Биркенбах и Зенневальд [39] наблюдали интересные *факты: в одних случаях водный* раствор гремучей *кислоты* является довольно прочным, в других же полимеризация гремучей кислоты наступает мгновенно.

Авторы изучили скорость полимеризации гремучей кислоты в водных растворах в зависимости от содержания в них водородных ионов (изменяли содержание серной и азотной кислот).

Гремучая кислота определялась по способу, разработанному Биркенбахом и Зенневальдом, титрованием децинормальным раствором азотносеребряной соли. Растворы для исследования приготовляли путем'быстрого приливания при охлаждении раствора фульмината натрия данной концентрации к охлажденной серной кислоте определенной концентрации. V

Результаты опытов при 0° С показали, что скорость полимеризации гремучей кислоты в водных растворах значительно падает с увеличением концентрации минеральной кислоты (от 0 до 0,15N серной и азотной кислот), затем скорость не изменяется, начиная с двунормальной серной кислоты. С галогеноводородными кислотами явления протекают иначе вследствие образования продуктов присоединения галогеноводородных кислот к гремучей кислоте. Скорость полимеризации не зависит от природы кислоты (одинакова для серной и азотной кислот) и, вероятно, определяется концентрацией водородных ионов.

Биркенбах и Зеневальд показали резкое влияние температуры на скорость полимеризации гремучей кислоты. Они нашли, что при 0° С скорость полимеризации эфирных растворов значительно больше, чем подкисленных водных. Затем они исследовали тепловой эффект при этом превращении и подметили некоторые особенности, которые позволили им

представить механизм полимеризации гремучей кислоты несколько иным, чем это сделал Виланд.

Тепловой эффект при полимеризации гремучей кислоты исследовался: 1) в очень кислой среде (в присутствии серной или азотной кислоты) и 2) в водных растворах, по возможности не содержащих кислот. На основании наблюдений Биркенбах и Зенневальд дают следующую картину механизма полимеризации гремучей кислоты.

1. В очень кислом растворе при концентрации серной кислоты более 0,15N реакция почти что аналогична реакциям второго порядка. Исчезновение гремучей кислоты происходит следующим образом:

$$\mathrm{HONC + CNOH — HONC = CNOH,} \qquad (1.1)$$

при этом первичным продуктом является дикарбилдиоксим. Чем больше его концентрация, тем больше выступает вторая реакция с образованием тримолекулярного соединения

$$\mathrm{HONC = CNOH + HONC — (HONC)_3.} \qquad (1.2)$$

Влияние этой побочной реакции на порядок главной реакции небольшое, так как здесь исчезает одна молекула гремучей кислоты, а в первом случае исчезают две молекулы. Однако процент гремучей кислоты, перешедшей в тримолекулярную форму, очень значительный. Оставшийся дикарбилдиоксим в дальнейшем по- лимеризуется в изоцианиловую кислоту

H H
1 I
2HONC=CNOH —> HON=C—C—C—C=NOH. (1.3)
il II -
N N
\/ O

2. В слабо кислом растворе протекают те же реакции, но с уменьшением концентрации минеральной кислоты скорость их уменьшается, причем скорость второй реакции возрастает в большей степени, чем первой. В результате меняется порядок реакции полимеризации гремучей кислоты в этих условиях. В среде, практически не содержащей минеральной кислоты, подобные отношения между скоростями той и другой реакции настолько смещены, что практически полимеризация перестает быть реакцией второго порядка и сводится к образованию только тримолекулярных продуктов по уравнению (1.2). В соответствии с этим теплота полимеризации в нейтральном растворе почти на 20% больше, чем в кислом, так как в первом случае образуются бедные энергией тримо- лекулярные продукты, во втором же>—ди- и тетрамолекулярные соединения, богатые энергией.

1.4. ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГРЕМУЧЕЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ ИЗ СПИРТА

Обычно честь раскрытия схемы тех химических процессов, которые протекают при образовании гремучей ртути или гремучего серебра из спирта, азотной кислоты, ртути или серебра, приписывают немецкому химику Виланду. Бесспорно, работы Виланда по образованию и полимеризации гремучей кислоты и изучению разнообразнейших превращений ее представляют значительный интерес. Но было бы неправильно, говоря о химизме образования фульминатов, не отметить

заслуг в разрешении этого вопроса русского химика Л. Н. Шишкова и итальянских химиков Анжелико и Понцио.

В 1856 г. Л. Н. Шишков [105, 26] опубликовал работу, в которой пытался представить механизм химического процесса образования гремучей ртути при взаимодействии раствора ртути в азотной кислоте со спиртом. По его мнению, при взаимодействии спитра с азотной кислотой образуются уксусная, азотистая, нитроуксус- ная и циановая кислоты и происходит взаимодействие между нитроуксусной и циановой кислотами.

Как считал Шишков, образование уксусной, азотистой и нитро-уксусной кислот не требует доказательств, циановая же кислота образуется вследствие восстановления азотистой кислоты одновременно углеродом и водородом спирта. Каких-либо экспериментальных работ, подтверждающих указанный выше механизм реакции, Шишков не приводит.

Анжелико [31] в 1901 г. разработал оригинальный метод получения гремучей ртути из малоновой кислоты CH_2 $(COOH)_2$, азотной кислоты и ртути, а также указал химизм образования гремучей кислоты из малоновой.

По Анжелико, в первой фазе образуется изонитрозомалоновая кислота, которая переходит в изонитромалоновую кислоту

COOH /COOH /COOH O Cн/ —> C=NOH| —

> C N ;

[4] COOH \COOH [3] COOH \)H

последняя, отщепляя углекислоту, дает изонитроуксусную кислоту

/COOH 0 /COOH

C N/ -+CO, + C=NOH ,

\COOH о н \н

которая, выделяя вторую молекулу $C0_2$, образует изонитрометан /COOH

C=NOH $C0_2$ + CH_2 (NOOH),

\н

далее (по Нефу) переходящий в гремучую кислоту.

В 1903 г. Понцио [103] удалось под действием двуокиси азота перевести оксамидоуксусную кислоту (изонитрозоуксусную кислоту) в метилнитроловую кислоту

,COOH ,$N0_2$
/ / H—C _ H—c

Таким образом, схема получения гремучей кислоты из малоновой и азотной кислот по Анжелико — Понцио (1901—1903 гг.) может быть представлена в следующем виде:

---

[3]NOH [4]NOH

$$/COOH \quad /COOH \quad УИ$$

$$CH_2(COOH)_2 — C{=}NOH — C{=}NOH — C{=}NOH — C{=}NOH.$$

$$\backslash COOH \quad \backslash H \qquad\qquad \hat{} N0_2$$

Виланд [118] начал подробно заниматься гремучей кислотой, по-видимому, с 1905 г. В своих исследованиях строения глиоксим-пероксидов, которые могут получаться из нитроловых кислот

$$NO—ON$$

$$/N0_3 \qquad\qquad 11 \; II$$

$$2RC/ \rightarrow 2N0_2H + R—C—C\text{-}R, \; NOH$$

он обратил особое внимание на впервые полученную им бензнитро- ловую кислоту [119, 120, 121]:

$$л\text{-}NOH$$

$$Г H C''$$

$$6 5 \; \backslash NO_2 \; '$$

Она была получена из фенилнитрометана в щелочном растворе при действии азотистой кислоты при сильном охлаждении.

При слабом нагревании бензнитроловой кислоты на водяной бане она мгновенно разлагается с образованием нитрилоксида

$$NOH$$

$$C_6H_6C(- HN0_2 + C_EH_6CNO.$$

$$^XNO_2$$

Легкое разложение бензнитроловой кислоты с выделением азотистой кислоты побудило Виланда изучить разложение метилни- троловой кислоты

$$^HЧ >C{=}NOH$$

$$0_2N/$$

в надежде получить неизвестный до того времени нитрилоксид $HC{=}N{=}0$ — изомер циановой и гремучей кислот.

Виланд считал, что распад метилнитроловой кислоты сначала идет с выделением азотистой кислоты и образованием нитрилоксида

$$^H\backslash$$

$$/C{=}NOH \longrightarrow HN0_2 \text{-F-} HC{=}N{=}0, \; 0_2N/$$

но затем выделившаяся азотистая кислота разлагает очень чувствительный нитрилоксид и дает закись азота с образовавшимся

гидроксиламином. Наряду с этим (по Виланду) в зависимости от условий реакции можно ожидать образования в большей или меньшей степени и гремучей кислоты по аналогии с распадом фор- милхлоридоксима по Нефу

H\
>C=NOH — HC1 + C=NOH, *CV*

H\
>C= NOH —» HNO, + C = NOH.
0_2N/

Превращения подобного рода на основании аналогичных реакций замещения хлоридов гидроксамовых и нитроловых кислот, по мнению Виланда, нужно рассматривать таким образом, что в первой фазе образуется нестойкий нитрилоксид, который затем изомеризуется в гремучую кислоту

H\
/C=NOH—> HC=N=0—> C=NOH.
O_2N/

Лучше всего получать гремучую кислоту в виде серебряной или ртутной соли, разлагая метилнитроловую кислоту при нагревании в слабом растворе азотной кислоты в присутствии азотнокислого серебра или ртути.

Гремучее серебро и гремучая ртуть получаются из метилни- триловой кислоты без прибавки азотной кислоты и на холоде. Если прибавить к водному раствору метилнитроловой кислоты азотнокислое серебро или ртуть, то тотчас же выделяется бесцветная соль

Hч
C=NOAg или
0_2n/

H\
/C=NO Hg,
СШ/ 2

подобно тому, что дает формилхлоридоксим. Через несколько секунд происходит разложение с сильным вспениванием, причем получается гремучая соль в очень малом количестве. Кроме того получается муравьиная кислота, закись азота, углекислота, аммиак и немного азотистой кислоты; малое ее количество объясняется (по Виланду) тем, что она с одновременно образующимся гидроксиамином дает закись азота, а кроме того, отчасти окисляет муравьиную кислоту до углекислоты. Азотистая кислота действительно является первичным продуктом распада метилнитроловой кислоты, это подтверждается тем, что если в водный раствор азотистой кислоты прибавить йодистый калий при сильном нагревании, то обильно выделяется йод.

Полученные результаты Виланд применил для разъяснения процессов, протекающих при образовании гремучего серебра и гремучей ртути. Получение гремучей кислоты при распаде ме-

тлнитроловой кислоты позволило, по его словам, разорвать покров, скрывавший путь синтеза ее из спирта и азотной кислоты. Хотя точных экспериментальных данных у него не было, однако он с уверенностью предложил следующий ход этой на первый взгляд сложной реакции.

1. Окисление спирта до уксусного альдегида

$$CH_3CH_2OH + HN0_3 — CH_3CHO + HN0_2 + H_20.$$

2. Нитрозирование уксусного альдегида до нитрозоуксусного альдегида

$$CH_3CHO + HNO, — ON — CH_2 — CHO + H_20.$$

3. Изомеризация нитрозоуксусного альдегида до изонитрозоуксусного альдегида (монооксимглиоксаля)

$$ON — CH_2 — CHO — HON = CHCHO.$$

4. Окисление изонитрозоуксусного альдегида до изонитрозоуксусной кислоты (оксим глиоксиловой кислоты)

$$HON = CHCHO — HON = CH — COOH.$$

5. Нитрование изонитрозоуксусной кислоты до нитроизонитрозоуксусной кислоты (оксима нитроглиоксиловой кислоты)

$$HON{=}CH—COOH + HNO3\text{-}, HON—\overset{\overset{N0_3}{|}}{C}—COOH + H_20.$$

6. Распад нитроизонитрозоуксусной кислоты до метилнитроловой кислоты и углекислого газа

$$HON—\underset{\underset{N0_2}{|}}{C}—COOH - HON{=}CH—N0_2 + C0_2.$$

7. Распад метилнитроловой кислоты до гремучей и азотистой кислот

$$NOH = CH— N0_2 — C = NOH + HN0_2.$$

8. Образование гремучей ртути

$$2C = NOH + Hg\ (N0_3)_2 — (C{=}NO)_2\ Hg + 2HN0_3.$$

Теория образования гремучей кислоты из спирта и азотной кислоты вызвала критику со стороны Велера по той фазе, в которой появляется изонитрозоуксусная кислота. Велер [125] указывает, что, не говоря уже о том, что ему не удалось получить гремучую ртуть при применении изонитрозоуксусной кислоты, не доказано, по его мнению, будет ли получаться гремучая ртуть при взаимодействии метилнитроловой кислоты с ртутью, растворенной в азотной кислоте.

Отрицательные результаты с изонитрозоуксусной кислотой, *по* мнению *Велера,* заставляют предполагать, что реакция идет, вероятно, от нитрозоальдегида через нитроальдегид или другие возможные соединения. Велер считает, что схема данного процесса только тогда будет вероятной, когда отдельные фазы будут давать гремучую ртуть со скоростью, наблюдаемой при ее получении в одинаковых условиях. Возражая Велеру, Виланд [122] сообщает, что по его опытам изонитрозоуксусная кислота

переходит в гремучую ртуть в условиях, подобных существующим в техническом процессе получения гремучей ртути.

Процесс образования гремучей кислоты, предложенный Ви- ландом, не дает ответа на некоторые очень важные вопросы, относящиеся к этому процессу. Прежде всего, гремучая кислота не образуется при взаимодействии спирта с азотной кислотой в отсутствии солей ртути или серебра. При этом происходит окисление спирта и получаются гликолевая, глиоксиловая и щавелевая кислоты. Следовательно, присутствие металлов играет важную роль в процессе образования гремучей кислоты. Однако многочисленные опыты (Говарда и др.) показали, что при этом процессе непосредственно получаются только фульминаты ртути и серебра, другие фульминаты получаются косвенным путем. Таким образом, ртуть и серебро играют какую-то специфическую роль в этом процессе. Виланд дает этому простое объяснение: фульминаты ртути и серебра выделяются потому, что они нерастворимы в маточном растворе и не разлагаются разбавленной азотной кислотой.

В 1932 г. Данзи [50] провел ряд исследований, чтобы выяснить механизм образования гремучей кислоты. Вначале он изучал взаимодействие спирта с азотной кислотой в присутствии меди и никеля, пытаясь при этом выделить продукты реакции. Фульминатов меди и никеля ему не удалось получить. Затем, имея в виду схему процесса, предложенную Виландом, где изонитрозоуксусная кислота является одним из промежуточных продуктов реакции, Данзи исследовал взаимодействие ее с азотнокислыми солями ртути и серебра. Эти опыты представляют большой интерес как материал для критической оценки схемы Виланда.

При взаимодействии азотнокислой ртути и азотнокислого серебра с водным раствором изонитрозоуксусной кислоты были получены соответствующие ртутная и серебряная соли изонитрозоуксусной кислоты. При действии на них азотной кислоты различной концентрации соответствующих фульминатов получить не удалось.

В дальнейшем Данзи изучал взаимодействие калиевой соли нитроуксусной кислоты с солями серебра, ртути и меди, но во всех случаях он не обнаружил образования соответствующих фульминатов.

1.5. СВОЙСТВА ГРЕМУЧЕЙ РТУТИ

Физические и химические свойства

Гремучая ртуть представляет собой кристаллическое вещество орторомбической системы белого или серого цвета. Она имеет сладкий металлический вкус и как большинство солей ртути ядовита. Плотность ее по данным разных авторов различна в зависимости от степени чистоты продукта, а именно: по Бертло [8]— 4,42 (для технического продукта), по данным Солонины [21]— 4,39 при 20° С (для фульмината, очищенного растворением в цианистом калии), по Майльсу [95, 16] — 4,307 при 16,5° С (степень чистоты 99,9%). Гравиметрическая плотность гремучей ртути 1,22—1,25 г/см^4. Плотность в зависимости от давления (кгс/см^2) различная по данным разных исследователей. Это объясняется тем, что степень чистоты и величина кристаллов гремучей ртути были различными у разных исследователей и плотность определялась в различных условиях прессования.

Изменение плотности впрессованной в оболочку капсюля-детонатора № 8 серой гремучей ртути с 2,05% примесей в зависимости от давления прессования (прессование в два слоя) выражается следующими данными:

по Кестеру [79]:

Давление, кгс/см^2 . .	25	50	75	100	200	300	400	600	800	1200
Плотность, г/см? . .	2,35	2,55	2,80	3 00	3,30	3,50	3,60	3,70	3,90	4,05

по исследованиям Велера и его сотрудников [126]:

Давление, кгс/см^2	100	250	500	1000	2000
Плотность, г/см^3	2,36	2,61	2,99	3,47	2,76

В производственных условиях в зависимости от режима работы гремучая ртуть получается серой, белой, иногда полубелой, при этом цвет гремучей ртути не меняется при самой тщательной промывке водой, отмучивании, просеивании. Основной вопрос, в чем заключается различие между серой и белой гремучей ртутью (не говоря уже о полу белой), еще далеко не решен. Имеются ли две различные по структуре формы одного вещества или существует одно определенное вещество, содержащее различные примеси, изменяющие его вид и свойства, указывает ли цвет гремучей ртути только на наличие в ней каких-либо побочных веществ или это явление более сложное, как, например, аллотропия, полимерия и др.? Последнюю, очевидно, нельзя исключить, зная реакционную способность гремучей ртути и способность гремучей кислоты к полимеризации. Вопрос усложняется тем, что при кристаллизации из растворов в разнообразных условиях образуется только белая гремучая ртуть независимо от того, взят ли для опыта серый или белый образец ее, затем при замене спирта альдегидом при одной и той же реакции образуется только белая гремучая ртуть.

Вопрос о различии между серой и белой гремучей ртутью представляет интерес как в теоретическом, так, в особенности, практическом отношении (какую брать для снаряжения капсюльных изделий— серую или белую), им занимались многие исследователи. Прежде всего необходимо было установить разницу (исключая окраску) между серой и белой гремучей ртутью; были получены следующие результаты.

1. Анализ наиболее чистых образцов серой и белой гремучей ртути не показал разницы в их составе.

2. В кристаллической форме этих образцов существенной разницы не было.

По удельным массам той и другой гремучей ртути имеется мало данных.

В литературе отсутствуют сравнительные систематические исследования взрывчатых свойств серой и белой гремучей ртути (в смысле мощности, чувствительности к удару, трению и т. п.), разумеется, по наиболее чистым их образцам и с учетом величины кристаллов, их формы и пр.

В работе А. А. Солонины [21] и других авторов (см. ниже) имеются отдельные данные по чувствительности к удару серой и белой гремучей ртути (близких по составу), показывающие примерно одинаковую их чувствительность. Проводя сравнительные опыты по характеристике бризантности гремучей ртути (серой и белой), запрессованной в гильзы капсюля-детонатора по 2 г в каждую гильзу, Солонина также не нашел различия в их свойствах.

Когда гремучая ртуть являлась единственным инициирующим веществом для капсюлей-детонаторов, для их снаряжения применяли главным образом белую гремучую ртуть, а серая шла для ударных составов. Ввиду весьма важного значения капсюлей-детонаторов во взрывной технике применение для их снаряжения белой гремучей ртути показывает, что она считалась более ценной, чем серая. Это мнение, по-видимому, основывалось на сравнении тех и других образцов валового производства.

Действие различных веществ на серую и белую гремучую ртуть и исследование их поведения при нагревании не показали существенной разницы между ними.

В настоящее время трудно с полной достоверностью объяснить, чем обусловливается разница в цвете. Раньше предполагали (Чельцов, Бертло, Вьель), что серый цвет гремучей ртути вызывается примесью металлической ртути и при растворении серой гремучей ртути в аммиаке, цианистом калии и других растворителях и дальнейшем осаждении гремучая ртуть отделяется от этой примеси и принимает белый цвет. А. А. Солонина [21] и независимо от него химики Шостенского завода Теремец, Неелов и др. [22] показали, что это не так. В серой гремучей ртути не всегда встречается металлическая ртуть. При исследовании под микроскопом ряда образцов серой гремучей ртути они не обнаружили металлической ртути. Кроме того, Солонина растирал эти образцы

под водой на золотой пластинке и не нашел даже следов амальгамы. Белая заводская гремучая ртуть также не давала амальгамы на золотой пластинке. Затем Солонина заметил, что после растворения серой гремучей ртути (а также белой) в аммиаке, цианистом калии и пиридине всегда получается темный осадок, дающий амальгаму. Солонина исследовал осадок, полученный в результате действия аммиака, и нашел, что, кроме металлической ртути, в нем находятся какие-то мало исследованные вещества, содержащие углерод и азот, разлагающиеся при нагревании с выделением металлической ртути. По мнению Солонины, при действии аммиака на гремучую ртуть металлическая ртуть может появляться в результате взаимодействия аммиака с каким-то веществом, находящимся в гремучей ртути. Так как аммиак и цианистый калий, действуя на закисные соли ртути, выделяют металлическую ртуть, например

$$2HgCl + 2NH_3\ NH_4C1 + HgNH_2Cl + Hg$$

или

$$2HgN0_3 + 2KCN \longrightarrow 2KN0_3 + Hg\ (CN)_a + Hg,$$

то Солонина пришел к выводу, что в образцах гремучей ртути, полученной действием азотной кислоты на ртуть в присутствии органических веществ (спирта и метаальдегида), находятся соединения, анлогичные закисным солям ртути.

Очевидно, серый цвет гремучей ртути не зависит от наличия подобных «закисных» соединений, так как они, по заключению Солонины, находятся и в белой гремучей ртути. Затем не доказано, что в полученной обычным путем серой или белой гремучей ртути находятся подобные «закисные» соединения.

Лангханс [81] считал, что серый цвет гремучей ртути не зависит от присутствия в ней металлической ртути, и приводит любопытное доказательство. Он многократно подвергал белую гремучую ртуть действию металлической ртути, однако получить таким путем серого образца ему не удалось. Во всяком случае доказано, что серый цвет гремучей ртути происходит не от примесей металлической ртути.

Иной точки зрения придерживался Филип [101]. По его мнению, серая гремучая ртуть отличается от белой характеристикой кристаллов. Возможно, что в одних случаях кристаллизация идет нормально, в других она нарушается в зависимости от интенсивности протекания процесса. В результате может получиться разница в цвете. Затем, по Филипу, препарат серой гремучей ртути под микроскопом всегда представляется более или менее неравномерно пронизанным серо-желтым красящим веществом. Отдельные кристаллы показывают различную степень густоты окрашивания и могут иметь пятна большей или меньшей интенсивности

окраски. Получается впечатление, что в кристаллах находится коллоидное органическое красящее вещество, распределение которого зависит от различных условий.

Иногда высказывали мнение, что серый цвет гремучей ртути является нормальным, а белый получается вследствие наличия в ней примеси каломели, которая маскирует серый цвет. В подтверждение правильности этого мнения приводили указания на то, что при растворении белой гремучей ртути в соляной кислоте остается небольшой осадок каломели.

Лангханс подвергнул тщательному разбору приведенные выше мнения относительно цвета гремучей ртути. Он считал, что процессы образования как серой, так и белой гремучей ртути проходят одинаково интенсивно; окраска же кристаллов под микроскопом не равномерна и бывает различной интенсивности, что говорит о наличии в кристаллах окрашенных продуктов.

Лангханс отрицательно относился к предположению, что в серой и белой гремучей ртути находятся две ее разновидности, так как различия в свойствах этих веществ слишком незначительны по сравнению с различиями при явлениях аллотропии или полимерии. Как серая, так и белая гремучая ртуть при одних и тех же реакциях дают одни и те же продукты полимеризации, что едва ли могло происходить, если бы одна форма являлась полимером другой.

Предположение же, что белая гремучая ртуть есть серая, но окрашенная в белый цвет каломелью, по Лангхансу, противоречит многочисленным анализам белой гремучей ртути, при которых следов хлора не найдено (гремучая ртуть разлагалась крепкой азотной кислотой), а также получению этой ртути из уксусного альдегида без участия соляной кислоты и ее солей, не говоря уже о ее выделении из растворов.

Что касается указания на появление каломели при растворении белой гремучей ртути в соляной кислоте, то сделанный отсюда вывод, по мнению Лангханса, ошибочен, так как каломель появляется вследствие восстановления хлорной ртути гидроксила- мином и муравьиной кислотой, образовавшимися из гремучей ртути при растворении ее в соляной кислоте. Лангханс присоединяется к мнению Филипа, что серый цвет гремучей ртути может зависеть от присутствия в ней в небольших количествах каких-то окрашенных органических веществ. Гремучая ртуть легко дает окрашенные в желтый цвет продукты разложения, например, при кристаллизации из воды, долговременном нагревании до 7!>— 80° С и т. д. Данной гипотезе, по Лангхансу, не противоречит и тот факт, что при замене спирта уксусным альдегидом всегда образуется белая гремучая ртуть. Это только указывает, что при других исходных материалах, применяемых для образования гремучей ртути, нет условий для появления окрашенных продуктов. Какие это вещества — продукты ли полимеризации, распада гремучей кислоты или взаимодействия ее с другими веществами, —

сказать трудно вследствие сложности процессов, протекающих при образовании гремучей ртути.

Если серый цвет зависит от присутствия в ртути органических красящих веществ, то образование белой гремучей ртути при заводском ее получении, по А. А. Солонине, можно объяснить действием хлора на эти вещества, подобно тому, что происходит при отбелке хлопка хлором. Если это так, то казалось бы из серой гремучей ртути можно получить белую, подвергая ее окислительным процессам, однако опыты, проведенные Лангхансом с азотной кислотой, хлорным железом, сулемой, марганцевокислым калием в кислом растворе, перекисью водорода и хромовым ангидридом, не дали положительных результатов. Это можно, конечно, объяснить допущением, что красящее вещество находится не на поверхности, а внутри кристаллов или что в момент образования оно легче способно распадаться, чем в готовом виде. По мнению Ланг- ханса, желательно провести опыты непосредственно с хлором, который может оказаться более активным для уничтожения окраски.

Наконец, работы Данзи [51], опубликованные в 1933 г., показывают, что для получения белой гремучей ртути достаточно прибавлять в раствор ртути в азотной кислоте только медь (без соляной кислоты).

Необходимо отметить, что в опытах, поставленных на Шостен- ском заводе еще до 1909 г., было найдено, что полубелая гремучая ртуть может быть получена добавлением меди.

Взрывчатые свойства различно окрашенных образцов гремучей ртути мало отличаются. Это можно объяснить малым количеством примесей и небольшой точностью отдельных методов испытания взрывчатых свойств (чувствительности к удару, инициирующей способности и др.).

Наличие примесей сильнее всего сказывается на стойкости гремучей ртути. Как показали опыты Фармера (см. стр. 49), белая гремучая ртуть более стойка, чем серая.

Для военных целей применяют только белую гремучую ртуть, так как в ней легче обнаружить посторонние примеси.

Растворители гремучей ртути

Техническая гремучая ртуть обычно содержит различные примеси: металлическую ртуть, щавелевокислую ртуть, закис- ные соединения ртути, включения маточного раствора, содержащие кислоту, хлорную ртуть.

В лабораторных условиях для очистки гремучей ртути можно применять различные растворители.

В воде гремучая ртуть немного растворяется, в 100 г воды при 12° С растворяется 0,07 г, при 49° С — 0,175 г, при 100° С — 0,77 г гремучей ртути.

По данным Либиха и Гей-Люссака, а также Шишкова гремучая ртуть кристаллизуется (из водных растворов) с содержанием 0,5 молекулы воды, это было детально проверено Кастой и Селле [74] в 1926 г. Обнаружить воду в гремучей ртути прямым способом (высушиванием при повышенной температуре) затруднительно, так как процентное содержание воды по формуле $Hg\ (ONC)_2$-$0,5H_20$ невелико, а при нагревании возможно раз- ложение гремучей ртути и улетучивание ее примесей. Каст и Селле применяли косвенный способ. Высушенную гремучую ртуть помещали в калориметрическую бомбу Бертло вместе с некоторым количеством прокаленного карбида кальция и взрывали, затем бомбу опускали в кипящую водяную баню и пропускали через бомбу сухой воздух. Если в гремучей ртути содержится кристаллизационная вода, она при взрыве

должна выделиться и с карбидом кальция дать ацетилен. Для определения количества ацетилена ток воздуха пропускался через раствор азотнокислого серебра, при этом должен был образоваться ацетиленид серебра C_2Ag_2, этого соединения найдено не было. Опыты проводились как с технической гремучей ртутью, так и с полученной кристаллизацией из воды. Кристаллизационной воды в гремучей ртути найдено не было.

Либих и Шишков первые заметили, что при длительном кипячении с водой гремучая ртуть изменяет свой внешний вид (цвет, кристаллическое строение) и теряет свои взрывчатые свойства. Исследование превращений, которые претерпевает гремучая ртуть в этих условиях, привели Шишкова и Либиха к открытию новой кислоты H3O3N3C3, сходной с циануровой по составу, но отличающейся от нее по свойствам, которую они назвали фульмину- ровой кислотой.

В качестве растворителей гремучей ртути в лабораторной практике предложен ряд веществ —- цианистый калий, пиридин, аммиак, моноэтаноламин и др.

Цианистый калий. Действие цианистого калия на гремучую ртуть исследовал Штейнер [1086] в семидесятых годах прошлого столетия. Он указал, что концентрированный водный раствор цианистого калия легко растворяет гремучую ртуть. Если ее прибавлять до насыщения, то, по Штейнеру, в слегка нагретом водном растворе цианистого калия на одну молекулу цианистого калия можно растворить одну молекулу гремучей ртути; получается зеленовато-желтый раствор, который после отфильтровывания дает игольчатые кристаллы двойной соли $Hg(ONC)_2$ KCN. Двойная соль очень легко растворяется в холодной воде и спирте. При действии кислот на водные растворы двойной соли выделяется белая гремучая ртуть. Таким путем, по Штейнеру, можно получить чистую гремучую ртуть.

После Штейнера этим вопросом занимался А. А. Солонина, а позднее Лангханс. Из свежих водных растворов гремучей ртути в цианистом калии, по мнению А. А. Солонины, предпочтительнее осаждать гремучую ртуть слабой азотной кислотой, серная же кислота разлагает гремучую ртуть. Лангханс проводил испытания с растворами серой и белой гремучей ртути в водных растворах цианистого калия крепостью 2—10%. Он нашел, что все растворы при хранении изменяют цвет от буроватого до вишнево-красного и на поверхности постепенно образуется белый цвет. Процесс изменения гремучей ртути значительно ускоряется, если предварительно прокипятить подобный раствор. Чем дальше хранится раствор гремучей ртути в цианистом калии, тем меньше выпадает из него гремучей ртути при подкислении азотной кислотой.

Лангханс кипятил растворы гремучей ртути в цианистом калии в течение различного времени (10, 15, 20, 30 мин) и нашел, что после 20—30 мин кипячения при подкислении раствора осадок не выпадает [82].

Гремучую ртуть, полученную из ее растворов в водном растворе цианистого калия, исследовал Филипп [101], который нашел, что по чистоте она уступает препарату, полученному из аммиачного раствора, и содержит, по-видимому, примесь цианистого калия 5. Анализ образцов белой гремучей ртути после осаждения из раствора в цианистом калии показал (в %): исходный продукт 98,39; очищенный продукт 98,60.

---

5 Гремучая ртуть растворяется также в спиртовых и ацетоновых растворах цианистого калия.

Из полученных данных видно, что очистка гремучей ртути из водного раствора цианистого калия мало эффективна.

В заключение нужно отметить, что растворы гремучей ртути не только в цианистом калии, но и в других растворителях — аммиаке, пиридине, гипосульфите, воде, спирте и пр. — при хранении постепенно разлагаются. Это можно объяснить высокой реакционной способностью солей гремучей кислоты.

А м м и а к . Штейнер [108а] обратил внимание, что концентрированный водный раствор аммиака при 30—35° С хорошо растворяет гремучую ртуть. При нагревании аммиачных растворов гремучей ртути до 60—65° С она в опытах Штейнера разлагалась с образованием окиси ртути, мочевины, гуанидина и ряда других продуктов.

При длительном хранении раствора гремучей ртути в водном растворе аммиака происходит ее разложение. Так, Солонина [21] указывает, что раствор гремучей ртути в 22-процентном аммиаке через 12 ч дал осадок окиси ртути.

Лангханс [82] показал, что из свежеприготовленных аммиачных растворов можно получить чистую белую гремучую ртуть разбавлением их водой или подкислением слабой азотной или серной, или уксусной кислотой. В этом случае выделение гремучей ртути идет быстрее, и поэтому устраняется ее загрязнение продуктами распада в аммиаке.

Филип [101] для выделения гремучей ртути рекомендует слабую уксусную кислоту. Чтобы получить чистую гремучую ртуть, следует по возможности меньше времени хранить ее аммиачные растворы до нейтрализации, при нейтрализации надо избегать значительного повышения температуры.

Результаты очистки гремучей ртути при помощи аммиака, а также влияние различных условий иллюстрируются следующими данными. Белая гремучая ртуть была растворена в 30-кратном количестве концентрированного водного раствора аммиака; получился довольно мутный раствор, при этом выделились желтоватые и красноватые кристаллы. Раствор был отфильтрован от осадка и нейтрализован уксусной кислотой. Полученная гремучая ртуть была отделена от маточного раствора, промыта и высушена. Анализ ее показал (в %): исходный продукт 98,49; очищенный продукт 99,46.

П и р и д и н . А. А. Солонина [21] нашел, что для получения чистой гремучей ртути с успехом может быть применен пиридин, который легко ее растворяет. Для этого на 1 г гремучей ртути берется 6,9 мл пиридина. Полученный светло-желтый раствор фильтруют и выливают в воду (на 1 г гремучей ртути 100 мл воды). Выделившийся мелкокристаллический осадок промывают водой и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием. Полученная гремучая ртуть в течение долгого времени удерживает воду и пиридин. В одном из опытов А. А. Солонины для высушивания потребовалось более 54 дней, причем вещество приходилось растирать в тонкий порошок и подогревать короткое время до 65—70° С. Раствор гремучей ртути в пиридине постепенно разлагается, в особенности при нагревании. Поэтому для получения чистой гремучей ртути в пиридине все операции (растворение, фильтрование и осаждение) следует проводить быстро. Если каплю раствора гремучей ртути в пиридине испарить, то выделится соединение пиридина в виде хорошо образованных кристаллов. При промывании водой и высушивании соединение разрушается. Анализ очищенной при помощи пиридина гремучей ртути после просушивания при

50° С над фосфорным ангидридом показал (в %): исходный продукт 99,31; очищенный продукт 99,55.

По Лангхансу, раствор гремучей ртути в пиридине более устойчив, чем в аммиаке. После 2 ч хранения при осаждении водой получался желтоватый продукт с содержанием ртути, как для Hg $(ONC)_2$. При растворении гремучей ртути в пиридине Лангханс тоже наблюдал выделение металлической ртути подобно А. А. Солонине, который относит это явление не к действию растворителя на фульминат ртути, а к реакции растворителя с органическими веществами, находящимися в гремучей ртути.

Кратковременное нагревание пиридинового раствора не разлагает гремучей ртути, так как при разбавлении водой ьыпадает Чистая гремучая ртуть. При длительном нагревании его на водяной бане, а также продолжительном хранении при обыкновенной температуре в закрытом сосуде происходит распад гремучей ртути; в нем выпадает желтоватый осадок (содержание ртути 58,35—58,70%). Если к раствору гремучей ртути в пиридине прибавлять разбавленную минеральную кислоту, то образуется желтоватое масло, которое быстро превращается в белую кристаллическую массу чистой гремучей ртути. По Лангхансу, можно получать белый кристаллический осадок гремучей ртути, если пиридиновый раствор приливать к избытку разбавленной серной кислоты.

Другие растворители гремучей ртути. В горячем ацетоне гремучая ртуть растворяется в небольшом количестве и выделяется из раствора в виде иголочек; в уксус- ноэтиловом эфире даже при нагревании растворяются только следы гремучей ртути; в бензоле, хлороформе, глицерине, эпи- хлоргидрине, этилнитрате, льняном масле и скипидаре гремучая ртуть не растворяется; в натрийксантогенате гремучая ртуть немного растворяется, именно: 50 мл раствора натрийксантоге- ната растворяют около 0,5—1,0 г гремучей ртути, из раствора кристаллизуются блестящие кристаллы. При долгом хранении раствора гремучая ртуть также распадается, как и в других растворителях (выпадает сернистая ртуть).

В 1936 г. Майрих [93] предложил новый растворитель для фульминатов. Он нашел, что гремучая ртуть и гремучее серебро очень хорошо растворяются в моноэтаноламине $NH_2CH_2CH_2OH$. Одна часть чистого моноэтаноламина при 25° С растворяет две части гремучей ртути, примеси при этом не растворяются. Профильтрованный раствор имеет плотность 2,05 (амин при 16° С — 1,022). Раствор очень вязок, быстро разлагается с выделением тепла. Реакция может идти бурно с образованием бурых паров. При растворении температура должна быть не выше 30° С. Растворы при хранении разлагаются и уже через 24 ч из них нельзя получить гремучей ртути. Смесь моноэтаноламина с концентрированным водным раствором аммиака также хорошо растворяет гремучую ртуть; в одной части смеси равных объемов указанных растворителей растворяется 1,6 части гремучей ртути. Такой раствор амина в аммиаке удобнее принять для растворения гремучей ртути, так как он лучше фильтруется и не склонен к само- произвольному разложению. При подкислении разбавленной уксусной кислотой выделяется чистая гремучая ртуть (99,4%). Смесь равных количеств (по объему) моноэтаноламина с ацетоном также растворяет гремучую ртуть (10 частей смеси растворяют 8 частей гремучей ртути). Уксусная кислота выделяет гремучую ртуть.

Диэтаноламин $NH(CH_2CH_2OH)_2$ растворяет гремучую ртуть значительно слабее (100 г диэтаноламина при 30° С растворяют 40 г гремучей ртути).

Т р и э т а н о л а м и н N $(CH_2CH_aOH)_3$ еще хуже растворяет гремучую ртуть (100 г триэтаноламина растворяют 28 г гремучей ртути). При разбавлении водой или подкислении разбавленными кислотами выпадает гремучая ртуть. Кристаллы имеют ту же форму, как и при растворении в моноэтаноламине.

Действие кислот на гремучую ртуть

Исследования действия кислот имели целью выделить гремучую кислоту, чтобы изучить ее свойства и строение молекулы.

А з о т н а я к и с л о т а растворяет и разлагает гремучую ртуть. При приливании к сухой белой или серой гремучей ртути дымящей азотной кислоты происходит очень бурная реакция, образуется белое растворимое в воде вещество, по содержанию ртути соответствующее азотнокислой закисной соли ртути. Разбавленная азотная кислота при обыкновенной температуре медленно растворяет гремучую ртуть; при слабых растворах для этого требуется несколько *дней.* При нагревании растворение происходит быстро.

Ц а р с к а я в о д к а растворяет гремучую ртуть, при этом выделяются газообразные продукты, вызывающие слезоточение (по-видимому, хлорпикрин).

При действии концентрированной с е р н о й к и с л о т ы на сухую гремучую ртуть происходит вспышка. Разбавленная серная кислота (1 : 5) на холоде почти не действует на гремучую ртуть. При кипячении происходит обильное выделение углекислого газа с образованием тяжелого белого осадка сернокислой и щавелевокислой ртути. В растворе найден гидроксиламин.

С х л о р с у л ь ф о н о в о й к и с л о т о й гремучая ртуть дает вспышку.

Изучение действия с о л я н о й к и с л о т ы на гремучую ртуть показало, что при растворении гремучей ртути в соляной кислоте получается сулема, солянокислый гидроксиламин и муравьиная кислота

$$Hg(ONC)_2 + 4HC1 + 4H_20 — HgCl_2 + 2NH_aOH\text{-}HCl +$$

$$+ 2HCOOH.$$

Следует указать, что обычно при этом образуется слабая муть каломели Hg_aCl_2 (от восстановления сулемы муравьиной кислотой).

Скорость растворения гремучей ртути в соляной кислоте зависит от концентрации кислоты. При 5-процентной соляной кислоте скорость растворения ничтожно мала, лучше брать 18— 20-процентную.

Позднее изучалось действие на гремучую ртуть р о д а н о в о й HCNS и с и н и л ь н о й HCN кислот.

При внесении гремучей ртути в родановую кислоту происходит сильное разогревание с выделением углекислоты и образованием осадка сернистый ртути. Если в процессе реакции температура поднимается очень высоко, то возможно образование и металлический ртути.

Концентрированный раствор синильной кислоты в отличие от других кислот действует на гремучую ртуть без выделения газообразных продуктов. При продолжительном действии и частом взбалтывании гремучая ртуть довольно легко растворяется в синильной кислоте на холоде. Раствор принимает желтый цвет. При концентрации его выделяются крупные кристаллы цианистой ртути.

Взаимодействие сероводорода с гремучей ртутью исследовал Камби [44]. Он изучал производные тиоформгидроксамовой

кислоты $\begin{matrix}H\diagdown\\ HS/\end{matrix}C = NOH$, получающейся по Нефу (см. стр. 21)

при действии сероводорода на гремучее серебро (кислота не была выделена Нефом в свободном состоянии). Камби действовал на гремучую ртуть, взмученную в воде, током сероводорода на холоде. Жидкость после отделения от сернистой ртути давала с хлорным железом, взятым в избытке, очень интенсивное сине- фиолетовое окрашивание. После нагревания жидкость давала с хлорным железом реакцию на родановую кислоту. Подобные реакции, по Камби, указывали на наличие тиоформгидроксамовой кислоты. Он насыщал свежеприготовленный раствор водой, выпаривал в вакууме и обрабатывал сухой продукт спиртом. В спиртовом растворе пблучалась натриевая соль, по свойствам она оказалась идентичной синтезированной натриевой соли тиоформгидроксамовой кислоты. Попытка получить тиоформгидрокса- мовую кислоту в свободном виде, подкисляя раствор натриевой соли или разлагая медную соль сероводородом, не увенчалась успехом: она переходила в родановую кислоту, вероятно, по уравнению

$$\begin{matrix}H\diagdown\\ HS/\end{matrix}>C= NOH \longrightarrow HCNS + H_20.$$

Действие щелочей и солей щелочных металлов на гремучую ртуть

Из щелочных реагентов наиболее широко изучено действие на гремучую ртуть аммиака, анилина, метиламина, фенилгидра- зина.

Аммиак. Штейнер [108а] впервые исследовал действие на гремучую ртуть газообразного аммиака (под давлением), а также водного и спиртового растворов аммиака. При действии на гремучую ртуть газообразного аммиака под давлением в автоклаве при 70° С Штейнер, кроме мочевины и гуанидина, получил производные фульминуровой кислоты. При нагревании гремучей ртути со спиртовым раствором аммиака в запаянном сосуде при 80° С он не обнаружил образования мочевины и гуанидина, а наряду с углекислым аммонием нашел ртутное производное фульминуровой кислоты. Штейнер растворял гремучую ртуть в аммиаке и отфильтровывал от образовавшегося темного осадка. При хранении раствора по мере улетучивания аммиака выделялся белый кристаллический осадок гремучей ртути, причем образования фульмината аммония или двойной соли (ртутно- аммониевой) замечено не было. При нагревании же аммиачных растворов гремучей ртути до 60—65° С она разлагалась с образованием окиси ртути, мочевины и гуанидина. Если раствор гремучей ртути в водном аммиаке хранить продолжительное время, то гремучая рТуть постепенно разлагается.

Анилин. Штейнер [1086] также изучал действие анилина на гремучую ртуть. Если воздушносухую гремучую ртуть облить анилином, то вначале нет взаимодействия между ними, однако через некоторое время жидкость становится серой, потом закипает, и затем реакция идет так бурно, что большая часть жидкости выбрасывается из сосуда. В остатке находится металлическая ртуть и уголь. При применении большого количества гремучей ртути масса может воспламениться. Действие анилина на гремучую ртуть можно легко ослабить, если брать ее во влажном состоянии и анилин разбавлять равным объемом спирта.

Реакция между гремучей ртутью и анилином очень сложная. После ряда опытов Штейнер нашел, что важнейшими продуктами взаимодействия анилина с гремучей ртутью является фенил- мочевина и дифенилгуанидин.

Аналогичный результат, по Штейнеру, получается при действии на гремучую ртуть я-толуидина и нафталина. С я-толуиди- ном образуется n-толуилмочевина с температурой плавления 180°С и дитолуилгуанидин с температурой плавления 168° С. Реакция в этом случае идет не так бурно, как с анилином: ее приходится вести при нагревании на водяной бане.

Лангханс [83] растворял гремучую ртуть в бесцветном свеже-перегнанном анилине. Процесс протекал не так бурно, как описывает Штейнер (Лангханс объясняет это тем, что он брал большой избыток анилина — в 20 раз больше, чем гремучей ртути), и получался серовато-зеленый раствор (неизвестно, какая гремучая ртуть была взята), его отфильтровывали от выделившейся металлической ртути. Через 3 ч раствор становился красно- бурым, через 24 ч он стал непрозрачным, темно-красным и в нем опять выделилась металлическая ртуть. Лангханс ставил также опыты с хинолином, реакция была такая же, как с анилином. Продукты реакции не исследованы.

М е т и л а м и н ы . Лангханс изучал растворимость гремучей ртути в 33-процентном растворе моно-, ди- и триметиламина. Растворение протекало несколько медленнее, чем в аммиаке, и выделялось большое количество металлической ртути. Если свежеприготовленный раствор профильтровать и оставить стоять, то в нем протекает сложный процесс распада гремучей ртути и на дне сосуда осаждаются различные окрашенные ртутные соединения. Через 10 дней фильтрат не содержал ртути.

Ф е н и л г и д р а з и н . Если гремучую ртуть облить фенил-гидразином, то она принимает сначала оливковую окраску, а затем серую и, наконец, красно-бурую, причем выделяется металлическая ртуть.

Эту реакцию можно рассматривать как качественную пробу на гремучую ртуть.

С о л и щ е л о ч н ы х м е т а л л о в . При долгом кипячении с водой и водными растворами солей калия, натрия и др. гремучая ртуть претерпевает изменения, изучение которых привело Либиха к открытию одноосновной фульминуровой кислоты. Сернистый натрий и сернистый аммоний разлагают гремучую ртуть с образованием сернистой ртути. Растворы сульфита натрия Na_2S0_3 или бисульфита натрия $NaHS0_3$ разлагают гремучую ртуть быстро при кипячении, медленно при холоде. Подробно исследовано действие на гремучую ртуть серноватистонатриевой соли $N_2S_20_3$. При взаимодействии гремучей ртути с водным раствором тиосульфата натрия происходит разложение последнего с образованием тетратионата ртути

$$Hg\,(ONC)_2 + 2Na_2S_20_3 + H_20 -$$

$$HgS_40_6 + 2NaOH + NaCN + NaNCO.$$

Это было использовано Броунсдоном для разработки метода анализа гремучей ртути.

Штейнер изучал действие на гремучую ртуть водных растворов роданистого калия и роданистого аммония. Роданистый калий даже при нагревании растворяет гремучую ртуть только в небольшом количестве. Если еще нагретый насыщенный раствор отфильтровать, то при охлаждении выпадает двойная соль $Hg\,(ONC)_2$ KCNS в виде прекрасно образованных кристаллов. При кристаллизации из горячей воды двойная соль частично разлагается на свои составляющие. Подобную двойную соль

дает и роданистый аммоний Hg $(ONC)_2$ NH_4CNS, но она труднее растворяется в воде, чем калийная соль.

Щелочи разлагают гремучую ртуть с выделением части ртути, при этом образуются двойные фульминаты.

Взаимодействие гремучей ртути с металлами

Еще Либих показал, что при кипячении насыщенного водного раствора гремучей ртути с порошком серебра происходит замена ртути серебром, при этом образуется серебряная соль гремучей кислоты (вероятно, двойная). Аналогичная реакция происходит при взаимодействии гремучей ртути с медью и цинком. Например, при нагревании раствора гремучей ртути с металлической медью жидкость приняла зеленый цвет. После охлаждения выделились хорошо образованные кристаллы, трудно растворимые в воде и обладающие взрывчатыми свойствами.

В 1883 г. Чельцов [24] указал, что при нагревании суспензии гремучей ртути в воде с порошком меди происходит замена ртути медью с образованием фульмината меди.

Многочисленные опыты по изучению действия на гремучую ртуть меди, латуни, мельхиора, никеля, алюминия, олова, свинца, цинка, натрия, калия, кальция и магния были проведены А. А. Солониной. Для опытов брали серую или белую гремучую ртуть, смоченную водой, и к ней прибавляли металл в виде небольших кусочков или пластинок. А. А. Солонина нашел, что с медью в этих условиях образуется зеленая, очень чувствительная к удару и трению гремучая медь, которая, по-видимому, постепенно разлагается при обыкновенной температуре (особенно в присутствии воды).

Еще активнее взаимодействие между гремучей ртутью, мельхиором и латунью. Магний и алюминий энергично действуют на влажную гремучую ртуть с образованием окислов этих металлов. С никелем и оловом получились отрицательные результаты. В соприкосновении со свинцом влажная гремучая ртуть разлагается.

После А. А. Солонины подобные исследования проводили Вольф, Штетбахер и Лангханс.

Лангханс [84] ставил опыты с пластинками различных металлов; в одной серии опытов их помещали в серой или белой гремучей ртути, взмученной в воде (при обыкновенной температуре), в другой—сухие очищенные пластинки помещали в стеклянных чашечках под слоем гремучей ртути и оставляли в эксикаторе, на дне которого стояла чашечка с водой. В этом случае металл находился во влажной атмосфере с сухой гремучей ртутью (какие меры при этом принимались, чтобы водяные пары не конденсировались на гремучей ртути и не увлажняли ее, неизвестно). В обеих сериях опыты носили чисто качественный характер. Наблюдалось появление пятен на металле, изменение цвета и т. п. Во всех опытах только никель не изменялся. В первой серии опытов, длившейся восемь дней, поверхность всех других металлов несколько изменилась, причем наблюдалась лишь небольшая разница в интенсивности действия между серой и белой гремучей ртутью. Во второй серии поверхность металлов изменялась значительно медленнее, например, у цинка и свинца — через две недели, у других металлов изменений не было спустя четырех недель.

Исследования ряда авторов показали, что при взаимодействии меди с гремучей ртутью может образоваться основной фульминат меди Cu $(ONC)_2$, Cu $(OH)_2$ с пониженной чувствительностью к удару, но повышенной к

трению. Для образования основного фульмината необходимо присутствие влаги.

Сухая чистая гремучая ртуть в безводной среде с *металлами* не реагирует, техническая гремучая ртуть, содержащая металлическую ртуть, вызывает амальгамирование металлов. Гремучая ртуть чаще всего применяется в медных или латунных оболочках. Для предотвращения взаимодействия с гремучей ртутью оболочка лакируется, а состав, содержащий гремучую ртуть, для защиты от влаги воздуха герметизируется.

Гигроскопичность гремучей ртути

Одной из наиболее ценных работ по выяснению гигроскопичности технической гремучей ртути является исследование Каста [75]. Он брал техническую гремучую ртуть, а также гремучую ртуть с прибавкой бертолетовой соли, гуммиарабика и веществ, которые могут присутствовать в виде примесей к технической гремучей ртути (каломель, сулема, щавелевокислая ртуть и др.). Образцы выдерживали при постоянной температуре в атмосфере с 50%-ной (водный раствор 45%-ной серной кислоты), 80%-ной (насыщенный раствор хлористого натрия) и 100%-ной влажностью. Время испытания было от 4 до 60—80 дней. В результате Каст нашел, что техническая гремучая ртуть не гигроскопична (при 100%-ной влажности за 80 дней масса увеличилась на 0,16%). Прибавка 20%-ной бертолетовой соли и, в особенности, бертолетовой соли (15%) с гуммиарабиком (8%) значительно увеличивает ее гигроскопичность; так, при 50%-ной влажности с бертолетовой солью (20%) увеличилась масса на 0,015% за 60 дней и при 100%-ной влажности—на 30,11% за 80 дней; со смесью из 15% бертолетовой соли и 8% гуммиарабика при тех же условиях масса увеличилась соответственно на 0,51 и 36,05%. Прибавка щавелевокислой ртути (закиси и окиси) в количестве до 40% не сказывается при 50- и 80% -ной влажности и немного сказывается при 100%-ной влажности (за 80 дней для закиси на 4,65% и для окиси на 1,37%). Прибавка каломели в количестве 20% немного сказывается при 50- и 80%-ной и значительно более при 100%-ной влажности (увеличение массы соответственно на 0,01 и 4,03%).

Так как сами гремучая ртуть и бертолетова соль не гигроскопичны, а их смесь гигроскопична, то Каст предположил, что они могут вступать во взаимодействие с образованием гигроскопичных веществ. Чтобы выяснить это, Каст выдерживал некоторое время одну гремучую ртуть или смесь ее с упомянутыми ртутными солями с раствором бертолетовой соли при нормальной температуре и нагревании на водяной бане. Во всех случаях оказалось, что содержание хлората калия уменьшилось, при этом в значительном количестве получилась окись ртути.

Действие повышенной температуры на гремучую ртуть

При обыкновенной температуре гремучая ртуть не изменяется в течение весьма длительного времени. При повышении температуры она претерпевает различные превращения, которые могут протекать быстро, — тогда происходит взрыв, или медленно, — тогда гремучая ртуть постепенно теряет свои взрывчатые свойства.

Из более ранних исследований в этом отношении можно указать на работы Гоитземы [70]. Он исследовал полное разложение гремучей ртути без взрыва при очень медленном нагревании (повышении температуры). Навеска гремучей ртути находилась в небольшой колбочке, соединенной с ртутным манометром. В колбочке создавали вакуум и помещали ее в

глицериновую ванну, нагретую до данной температуры: при опыте замечали давление в приборе в зависимости от температуры. После охлаждения прибора Гоитзема нашел, что при этом остается желтое вещество, которое может улетучиваться без взрыва, в воде не растворяется и, по-видимому, ею не изменяется. По мнению Гоитземы, это была окись ртути.

В выделившихся при распаде гремучей ртути газообразных продуктах не было найдено ни циана, ни углекислоты, ни окиси углерода.

Температура вспышки для гремучей ртути, по литературным данным, различная в зависимости от условий опыта: нагревается ли гремучая ртуть в стеклянной или металлической трубке, какова начальная температура опыта, скорость повышения температуры и т. п.

Сорт гремучей ртути, по-видимому, не влияет на температуру ее вспышки, А. А. Солонина [21] нагревал до 0,05 г тщательно высушенной гремучей ртути в открытых стеклянных пробирках, значительно варьируя начальные температуры для образцов различного происхождения. Гремучую ртуть клал в заранее нагретую до известной температуры пробирку (помещенную в парафиновую ванну), при этом отмечалось повышение температуры ванны до момента взрыва испытываемых образцов.

По данным Солонины, температура вспышки для различных образцов гремучей ртути от 157 до 172° С. При этих данных нет особенно резкой разницы в температурах вспышки серой и белой гремучей ртути как очищенной, так и неочищенной. В общем при нагревании со 100° С температура вспышки около 160° С.

По Велеру и Мартину, температура вспышки гремучей ртути 190° С, по Касту и Гайду, температура вспышки при нагревании 0,05 г гремучей ртути со скоростью 20 град/мин в стеклянной трубке была 170—175° С, в железной трубке— 166—168° С. Если нагревать ртуть при постоянной температуре, то вспышка получалась при 190° С через 8—10 с, при 200° С— через 7—8 с и при 205° С — через 5 с.

А. А. Солонина проводил опыты по нагреванию гремучей ртути *при* различных постоянных температурах от 50 до 135° С. При испытании одного и того же образца гремучей ртути при одной и той же температуре получились разные данные для времени возникновения вспышки. Например, при 125—126° С для белой гремучей ртути, очищенной путем кристаллизации из пиридина, вспышка в одном случае наступила через 1 ч 55 мин, в другом — через 12 ч 17 мин, а в третьем ее не было даже через 19 ч 50 мин. А. А. Солонина пытался установить, какие изменения происходят в гремучей ртути, которая не взрывалась при нагревании.

Во всех случаях, когда гремучая ртуть не взрывалась после продолжительного нагревания, она превращалась в желтое невзрывчатое вещество. Кристаллическая структура оставалась прежней, цвет продукта изменялся. При действии концентрированной серной или соляной кислотой желтое вещество растворялось с выделением газообразных продуктов.

При действии сероводорода на кипящую смесь указанного желтого вещества с водой, кроме сернистой ртути, была получена органическая кислота, содержащая азот. А. А. Солонина сделал вывод, что гремучая ртуть при нагревании превращается в окись ртути и ртутную соль фульминуровой кислоты, причем, вероятно, выделяется циан (данных нет). Во всех опытах продолжительного нагревания гремучей ртути она теряла в массе (в некоторых случаях до 5,32—6,02%).

А. А. Солонина проводил также опыты, чтобы определить, не выделяются ли из гремучей ртути газообразные продукты при хранении ее в разреженном пространстве при 50° С и обыкновенной температуре. Для этого навески белой гремучей ртути (очищенной цианистым калием) и серой заводской гремучей ртути он помещал в стеклянные трубки с ртутным манометром при разрежении в них воздуха до 87 мл и наблюдал за изменением давления. При температуре 50° С выделения из гремучей ртути газообразных продуктов не было замечено в течение месяца, при обыкновенной температуре — почти четыре года. Во всех этих опытах не учитывалась роль кислорода воздуха и не исследовалось подробно изменение взрывчатых свойств гремучей ртути.

Лангханс [85] нагревал образцы белой и серой гремучей ртути в сушильном шкафу при пониженном давлении и нашел, что при 90° С примерно через 100 ч, а при 84° С через 160 ч гремучая ртуть превращается в невзрывчатое вещество желтовато-бурого цвета, которому он дал название п и р о ф у л ь м и н .

Кристаллическая форма гремучей ртути при таком превращении, как отмечал и Солонина, не изменялась; содержание ртути постепенно возрастало и доходило приблизительно до 76,6% . Анализ одного образца пирофульмина дал следующие результаты: 76,6% ртути, 9,78% азота, 6,11% углерода и 7,5% кислорода. Содержание ртути в различных образцах колебалось от 74,5 до 76,6%. Таким образом, пирофульмин — не однородное вещество, а смесь различных веществ. В воде, аммиаке и пиридине он не растворяется, с фенилгидразином не дает качественной реакции на гремучую ртуть и т. д.

Интересно исследование Фармера [57, 23] — воздействия повышенной температуры на гремучую ртуть. Он нагревал до определенной температуры различные взрывчатые вещества в отдельной стеклянной трубке и по показанию манометра определял количество газообразных продуктов, выделяющихся при разложении на один грамм навески взятого вещества. Это давало представление о стойкости исследуемого вещества. Таким образом были исследованы тринитробензол, тетрил, пикриновая кислота, тротил и пироксилин. Характер разложения гремучей ртути существенно отличается от характера разложения, наблюдаемого для других взрывчатых веществ. Опыты велись при температурах от 60 до 100° С.

Уже при 100° С в опытах Фармера происходили взрывы, поэтому при температуре свыше 100° С исследования не проводились. Температура 80° С оказалась наиболее удобной для опытов. При нагревании гремучей ртути было подмечено следующее явление: в начале нагревания происходит очень медленное, почти незаметное выделение газообразных продуктов разложения, главным образом $C0_2$. Если взять в качестве типичного примера нагревание серой гремучей ртути при 80° С, то период спокойного пребывания длится 80 ч. Затем начинает выделяться $C0_2$; скорость выделения быстро возрастает при длительном нагревании, пока не достигнет 0,25 мл/(г -ч) и держится постоянной некоторое время. Затем несмотря на меньшее количество гремучей ртути, скорость снова возрастает, пока выделение газа не прекратится, остается инертный остаток.

Белая гремучая ртуть, приготовленная в присутствии хлорной меди, отличается в этом отношении от серой. Период ее спокойного пребывания при одной температуре — так называемый период индукции — значительно больше, чем серой гремучей ртути. Выделение газообразных продуктов начинается не так резко, разложение идет с ускорением, так что скорость его становится значительно больше, чем для серой гремучей

ртути. Общий вид кривых разложения для различных температур в общем сходен. Только при более высокой температуре период индукции укорачивается и скорость разложения возрастает. Табл. 1.1 дает представление о ходе процесса. В ней дается время (в часах), необходимое для выделения газа на один грамм гремучей ртути серой 2,5 и белой 10 мл при различных температурах.

Фармер пытался найти объяснение причины такого поведения гремучей ртути при нагревании: здесь могло иметь место простое поглощение продуктов разложения неизменной гремучей ртутью,

Таблица 1.1

Ртуть	Объем газа, мл	Температура, ⁰							
		60	70,4	78,9	79,9	80,1	81	89,6	99,6
Серая	2	1120	376	99,7	94,2	88,6	85,0	34,6	–
	5	1227	418-	П3,3	106,7	101,0	100,0	39,0	19,5
	10	1387	483	133,5	124,0	121,0	–	45,7	–
Белая	2	1897	750	–	175	170	–	62,0	
	5	2010	795	–	189	182	–	67,0	–
	10	2096	826	–	–	–	–	70,8	–

действие каких-либо примесей, находящихся в гремучей ртути, образование катализаторов, ускоряющих или замедляющих разложение, нитромолекулярное превращение и пр. Опыты и все другие попытки, предпринятые для установления причины этого явления, не дали определенных результатов. Интересные работы по изучению термического распада гремучей ртути были проведены Гарнером и др. [60, 61, 62, 2]. Гарнер для исследования брал гремучую ртуть в виде отдельных кристаллов массой 0,5— 5 мг, помещенных в платиновой коробочке, подвешенной на тонкой проволоке. Такой кристалл опускался при помощи особого приспособления в сосуд, тщательно эвакуированный при температуре опыта. Изменение давления, составлявшее несколько десятых миллиметра, измерялось манометром Мак-Леода.

Для гремучей ртути при температуре 100—115°С сначала наблюдается очень быстрое незначительное выделение газов, адсорбированных на внешней и внутренней поверхности кристалла и на поверхности платиновой коробочки. После начального ускорения реакции распада гремучей ртути наступает индукционный период, в течение которого скорость выделения газов очень мала, причем давление увеличивается линейно со временем. Одновременно с этим кристалл становится коричневым. В конце индукционного периода кристалл разламывается, при этом большая часть осколков окрашена в желтый цвет. Окраска в основном поверхностная.

По окончании индукционного периода реакция ускоряется до тех пор, пока давление газа над кристаллом не доходит до 1/5 — 2/3 конечного его значения. Затем в течение короткого периода скорость реакции остается постоянной. В конце периода ускорения весь кристалл становится коричневым, хотя большая часть гремучей ртути при этом еще не разложилась. На последнем этапе скорость реакции пропорциональна количеству неразложившегося вещества, т. е. выражается уравнением реакции первого порядка

k — -y- In$_a$-^{a}-$_x$, выполняющимся до конца разложения. При

раздавливании кристалла индукционный период сильно сокращается, при измельчении период практически отсутствует, в остальном общий ход разложения остается неизменным.

В 1949 г. Вогэн и Филлипс [114] исследовали разложение белой гремучей ртути. Они нашли для энергии активации значение 24,9—26 (ккал/моль)$^{-1}$.

Бартлет, Томпкинс и Янг в 1956 г. [29] более подробно исследовали белую и серую гремучую ртуть и нашли, что свежеприготовленная белая гремучая ртуть после индукционного периода разлагается с ускорением по экспоненциальному уравнению lg (a — a o) = *kt* + const до a = 0,35 с энергией активации 27 (ккал/моль)$^{-1}$, вычисленной из значений k. Если же бралась гремучая ртуть, состаренная в течение двух лет, измельченная или предварительно облученная ультрафиолетовым све

том, то разложение после индукционного периода происходило по кубическому закону.

Если состаренный или предварительно облученный препарат подвергался действию влажных паров аммиака, то разложение после этого шло по экспоненциальному закону. Такая обработка залечивает трещины в препарате, подвергнутом предварительному облучению.

Влияние низкой температуры на гремучую ртуть

Клинг и Флорентин [78] в 1913 г. впервые исследовали взрывчатые свойства гремучей ртути при низкой температуре (—80° С и —183° С). Они вскрывали различные изделия, снаряженные взрывчатыми веществами, и изучали способы уменьшения опасности при таких операциях. Прежде всего, они остановились на применении низких температур, предполагая, что при сильном охлаждении скорость взрывчатого превращения значительно понизится, стойкость взрывчатого вещества увеличится и эффект его разрывного действия уменьшится.

Гремучая ртуть при взрывании в бомбе Трауцля при нормальной температуре и —183° С дала одинаковое расширение. Капсюль с 2 г гремучей ртути в свинцовой бомбе 50 х60 мм при нормальной температуре дал расширение 32—34 мл, при —183° С— в пределах 29—33 мл. Скорости детонации гремучей ртути, определенные по Дотришу, при —183° С и нормальной температуре тоже почти одинаковые, например, при р = 1,25 скорость детонации при нормальной температуре 2310—2411 м/с (средняя 2365 м/с), при —183° С равна 2350 м/с (средняя). Чувствительность к удару и трению не определялась при низкой температуре из-за трудностей проведения таких опытов с точным учетом температур.

Аналогичные исследования в 1933 г. были проведены Кларком [48] в США. Работая в области изучения взрывчатых веществ на базе жидкого кислорода, Кларк изучал действие низкой температуры на поведение капсюлей-детонаторов. Испытания проводились при температурах —80° С (углекислота) и —183° С (жидкий кислород), в последнем случае принимались меры, чтобы в детонатор не проник жидкий кислород.

В оксиликвитные патроны помещали капсюли-детонаторы с гремучей ртутью, через известное время производили взрыв и определяли количество полных взрывов (в %), согласно табл. 1.2.

Таким образом, инициирующее действие гремучертутных капсюлей-детонаторов с понижением температуры значительно падает.

Этим данным соответствуют результаты испытаний указанных капсюлей-детонаторов, взорванных на свинцовых пластинках, при температурах -(-25, —80 и —183° С. Вид пробоин и шероховатостей на пластинках указывает на понижение взрывного действия капсюлей-детонаторов от охлаждения.

Капсюль-детонатор	Время пребывания в патроне, с		
	30	60	180
Гремучертутный № 8	100	20	20
Гремучертутный № 8 (гремучая ртуть -f- 20% бертолетовой соли)	100	0	0

С другой стороны, испытание в бомбе Трауцля и определение скорости детонации показали, что понижение температуры здесь почти не играет роли. Например, испытание гремучертутного капсюля-детонатора №8 в свинцовой бомбе (100 x100 мм) дало такие результаты:

Температура, °С	25	—80	—183
Расширение, мл	26,9	–	25,0
Скорость детонации чистой гремучей ртути (ρ = 1,69 кг/см³), м/с	3260	3100	3160
То же для гремучей ртути +20% бертолетовой соли, м/с	3090	2460	3020

Эти результаты близки к найденным Клингом и Флорентином.

Действие света на гремучую ртуть

Действие света на гремучую ртуть важно знать для ее производства и применения. Это действие впервые изучал Фармер 157, 23]. Серая гремучая ртуть была растерта и подвергнута действию света в аппарате для вакуумной пробы. При освещении заметно выделялись газообразные продукты. В отличие от того, что происходит с гремучей ртутью при нагревании, газообразные продукты „выделялись непрерывно с начала освещения. В темноте выделение газообразных продуктов прекращалось.

Например, при 19° С и навеске гремучей ртути 3 г газа выделилось (мл):

Время опыта, ч	80	160	240	320
у белой гремучей ртути	0,11	0,23	0,30	0,37
у серой гремучей ртути	0,04	0,08	0,11	0,14

Было также исследовано влияние освещения на характер разложения гремучей ртути при нагревании. Образцы гремучей ртути подвергали пятинедельному освещению солнцем (летом) и потом нагревали при 80° С. Испытания показали, что под влиянием света качество гремучей ртути ухудшается (табл. 1.3).

Одновременно Фармер изучал влияние солнечного света во влажной среде, в этом случае газ выделялся быстрее.

Количество, выделившихся газообразных веществ, мл	Время выделения, ч			
	Серая гремучая ртуть		Белая гремучая ртуть	
	до освещения	после освещения	до освещения	после освещения
I	95	82	162	154
2	104	90	173	166
4	117	99	185	177

Патри и Лаффит [100] исследовали действие ультрафиолетовых лучей на белую или серую гремучую ртуть и нашли, что гремучая ртуть через несколько часов темнеет с поверхности. При долговременной экспозиции и ежедневном перемешивании гремучей ртути для возобновления поверхности получают почти черное вещество, в котором содержание ртути такое же, как в чистой гремучей ртути, а содержание фульмината 92% вместо 99,7% начального. Вещество не вполне растворялось в аммиаке, с пиридином давало черноватую муть, легче воспламенялось, чем гремучая ртуть.

Ниже приводятся данные по запаздыванию воспламенения при разных температурах для чистой гремучей ртути и подвергавшейся действию ультрафиолетовых лучей в течение 10 дней.

Температура, °С .... 148,5 156 157,5 160 199 220 226 235 Время запаздывания, с:
чистая гремучая ртуть 720 — — 252 19 — 4 — измененная гремучая
ртуть .... — 40 32 9 — 0,2 — 0

При нагревании полученное черное вещество дает те же продукты разложения, что и чистая гремучая ртуть, но скорость его разложения значительно больше.

В 1938 г. была опубликована работа Борокко [40], в которой описывается результат исследования действия ультрафиолетовых лучей (от ртутной лампы) на серую и белую гремучую ртуть. Он нашел, что спектры лучей для освещенной и неосвещенной ультрафиолетовыми лучами гремучей ртути были одинаковыми и плотность ее также не изменилась (независимо от времени экспозиции), при определении в пикнометре плотность в обоих случаях была около 4,4.

Интересно действие ультрафиолетовых лучей на гремучую ртуть в вакууме. В кварцевую трубку с пришлифованной пробкой и краном помещали гремучую ртуть, над ней очень близко (но избегая касания) — золотую пластинку. Из трубки ртутным насосом удаляли воздух. Золотая пластинка в трубке не изменилась, не наблюдалось также выделения газообразных продуктов из гремучей ртути. Затем трубка освещалась ртутной лампой и через три дня пластинка побелела, при этом выделился газ, который был собран и проанализирован. Он состоял из окиси углерода и азота (2:1 по объему).

Таким образом, по Борокко, гремучая ртуть при действии ультрафиолетовых лучей частично распалась по уравнению

$$Hg(ONC)_3 \longrightarrow Hg + 2CO + N_2.$$

Затем были проведены две серии опытов по исследованию горения гремучей ртути. В одной серии гремучая ртуть предварительно освещалась ультрафиолетовыми лучами, в другой — нагревалась до 100° С. Сравнивая полученные результаты, Борокко пришел к заключению, что существует

известная аналогия между действием освещения ультрафиолетовыми лучами и предварительным нагреванием гремучей ртути.

Общий вывод, который можно сделать из работы Борокко, сводится к следующему. При продолжительном освещении ультрафиолетовыми лучами гремучая ртуть частично распадается на ртуть, окись углерода и азот с изменением цвета, но без изменения ее физических свойств и строения. Это сходно с тем, что происходит с гремучей ртутью при нагревании.

Действие потока нейтронов

В 1953 г. была опубликована работа [96] по изучению действия потока нейтронов на взрывчатые вещества. Опыты были выполнены с ВВ, помещенными в атомном котле. Гремучая ртуть была облучена тепловыми нейтронами 10^{14} $см^2$ и одновременно находилась под гамма-излучением. Кроме того, гремучая ртуть была облучена тепловыми и быстрыми нейтронами (в урановом котле) — $0,85 \cdot 10^{14}$ тепловых нейтронов на $см^2$ и около 10^{13} быстрых нейтронов на $см^2$ (около 2 МэВ). Значительного изменения взрывчатых свойств не наблюдалось. К сожалению, в работе длительность облучения не указана.

К аналогичным выводам пришел Боуден [41], который показал, что отдельные ядерные частицы не могут вызвать взрыв первичных ВВ, хотя и вызывают изменения, влияющие на разложение. Розенвассер [104] подвергал гремучую ртуть облучению источниками $Аи^{198}$ и проводил замеры объема газа до и после облучения. Испытания проводились при комнатной температуре и при температурах 40 и 71° С. Гремучая ртуть оказалась устойчивой к облучению.

Действие ультразвука

Ультразвук с частотой колебания 10^6 вызывает взрыв гремучего серебра. Действие ультразвука объясняется тем, что он создает на своем пути повышенное давление, разогревающее воздух, заключенный между частицами ВВ, до температур, превышающих температуру вспышки [2].

Взрывчатые свойства

Впервые взрывчатые свойства гремучей ртути изучали Бертло и Вьель [8]. Они определяли продукты взрыва, теплоту взрывчатого разложения и теплоту образования, плотность и давление при взрыве гремучей ртути в закрытом объеме при разных плотностях заряжания.

Для опытов брали заводскую гремучую ртуть (содержащую металлическую ртуть).

Газообразные продукты взрыва гремучей ртути. Опыты проводились в манометрической бомбе Сарро и Вьеля. Навеску гремучей ртути (3 г) в коробочке из станиоля подвешивали в центре бомбы. Воспламенение производилось электрическим током, пропускаемым через платиновую проволочку. Перед опытом бомбу наполняли сухим азотом (при известной температуре и давлении). После опыта измеряли объем полученного газа и определяли его состав. В среднем на 1 г гремучей ртути получено 234,2 мл (вместо 235,8 мл по теории) газа следующего состава: 0,15% $HCN + C0_2$, 65,70% CO, 32,28% N_2 и 1,87% H_2.

Присутствие водорода в газе объясняется горением смазки прибора. Из полученных данных Бертло и Вьель сделали вывод, что при взрыве гремучая ртуть распадается на ртуть, окись углерода и азот по уравнению $Hg(ONC)_2 \longrightarrow Hg + 2CO$ -f N_2, причем на 1 грамм-молекулу образуется 66,1 л газа (при 0° С и 760 мл). При детонации не образуется никакого соединения, способного заметно диссоциировать (при этом Бертло и Вьель

замечают, что здесь не принимаются во внимание следы диссоциации окиси углерода при высокой температуре, в результате чего появляются едва заметные количества углерода и углекислоты).

Теплота разложения гремучей ртути. Бомбу Сарро и Вьеля помещали в калориметр, наполненный водой, и определяли теплоту разложения. В среднем (5 опытов) на 1 г гремучей ртути она составила 403,15 кал. Учитывая примесь металлической ртути в образцах гремучей ртути, взятой для опыта, Бертло и Вьель делали соответствующую поправку, по их данным при взрыве грамм-молекулы гремучей ртути (284,63 г *) выделялось 116,0 ккал при постоянном объеме газообразных продуктов взрыва и 114,5 ккал при постоянном давлении (жидкая ртуть). Температура газообразных продуктов взрыва 4200° С.

Теплота образования гремучей ртути. По полученным данным Бертло и Вьель вычислили молярную теплоту образования гремучей ртути из элементов

$$\underset{\text{(алмаз)}}{2C} + 0_2 + \underset{\text{(жидкая)}}{Hg} \text{ -f } N_2 = Hg\,(ONC)_2 — 62{,}9 \text{ ккал/моль.}$$

* Относительная молекулярная масса рассчитана для формулы $Hg\,(ONC)_2$.

Так как на практике иногда применяют гремучую ртуть в смеси с бертолетовой солью, то Бертло и Вьель вычисляли тепловой эффект и в этом случае (учитывая полное горения углерода гремучей ртути до углекислоты) по уравнению

$$Hg (ONC)_2 + 4 KCЮ_3 \sim 6 Hg + 2C0_2 + A KC1 + N_2.$$

Они нашли, что теплота образования составляет 258,2 ккал (жидкая ртуть).

По данным Каста, гремучая ртуть при взрыве разлагается по уравнению [75]: $Hg (ONC)_a$- $0,05C0_2 + 1.9CO + Hg_{пар} + N_2$ + 105,25 ккал.

На основании этого уравнения были определены следующие характеристики гремучей ртути: температура взрыва — около 4550° С, объем газов — V_0 = 311 л/кг.

Молярная теплота образования гремучей ртути, по Касту и Гайду [76], равна 66,6 ккал (газообразная ртуть), молярная теплота взрывчатого разложения гремучей ртути равна 105,2 ккал (газообразная ртуть).

По данным Россини и Биховского [38], теплота образования гремучей ртути при постоянном давлении равна 64,1 ккал/моль и при постоянном объеме 65,3 ккал/моль. В некоторых источниках приводят для теплоты образования гремучей ртути —63 ккал/моль и для теплоты взрыва 408 ккал/кг.

Чувствительность к удару гремучей ртути (и других инициирующих ВВ) определяли очень многие исследователи. Но опубликованные данные весьма субъективны и не пригодны для сравнения, так как в испытаниях исследователи применяли гремучую ртуть (и другие инициирующие ВВ) различной степени чистоты и с кристаллами разных размеров*, кроме того, методы испытаний и оценки их результатов, а также способы механической и термической обработки ответственных рабочих частей копров (наковальней, ударников, бойков и т. д.) были очень разнообразны. Поэтому бесполезно искать совпадения цифровых данных в работах различных авторов, посвященных изучению чувствительности к удару гремучей ртути (и других инициирующих ВВ).

По данным Коста и Гайда [76], по чувствительности к удару гремучая ртуть занимает место между азидом свинца и циануртри- азидом.

Вальбаум [115] проводил испытания на копре с грузом 1 кг, критерием была высота, при которой взрыв происходил хотя бы один раз из шести испытаний.

---

6 В 1910 г. А. А. Солонина [21] показал, что чувствительность к удару гремучей ртути не зависит от размеров ее кристаллов. По его данным, серая и белая гремучая ртуть обладают одинаковой чувствительностью к удару.

Взрывчатое вещество	Высота падения. см										
	8	10	15	20	23	25	го	40	50	55	65
Гремучая ртуть:											
белая	–	1	–	3	–	–	5	–	–	–	·
серая	2	3	5	6							
ТНРС........................	–	–	–	–	1	1	2	4	5	–	–
Азид свинца:											
технический	–	–	–	–	–	–	–	1	2	4	6
чистый						*2*	3	6	–	–	–

В табл. 1.4 приведено количество взрывов из 6 испытаний.

Поданным Бубнова [5], серая гремучая ртуть тоже несколько более чувствительна к удару, чем белая.

В. С. Козлов разработал копер К-44-I (рис. 1.1 и 1.2) и метод ■определения чувствительности к удару первичных взрывчатых веществ [14].

Навеска ИВВ массой 0,012 + 0,002 г помещается в отверстие матрицы диаметром 3 мм со вставленным в нее стальным роликом с плоской тщательно отработанной поверхностью торцов. Поверх матрицы в отверстие сборки помещается прессующий ролик.

Таблица 1.5

Инициирующее взрывчатое вещество	Число парал-лельных испытаний	Высота сбрасы-вания груза, мм	% взрывов	Инициирую-щее взрывчатое вещество'	Число парал-лельных испытаний	Высота сбрасы-вания груза, мм	% взрывов
Гремучая ртуть	25	25 30 35 40 43	0 4 48 92 100	Тетразен	25	35 40 45 50 55	0 16 60 80 100
Азид свинца	25	35 40 55 70 80 95	0 8 40 72 92 100	ТНРС	25	40 50 60 85 100	0 12 36 84 100

Навеска запрессовывается под давлением 1000 кгс/см^2. Затем верхний ролик извлекается, матрица с навеской помещается в цилиндрическое гнездо копра. В отверстие под матрицей вставляется отполированный и тщательно проверенный стальной боек с ударной площадкой 1,2 + 0,02 мм. Груз 200 г сбрасывается с соответствующей высоты.

Данные по чувствительности к удару гремучей ртути, азида свинца, тетразена и тринитрорезорцината (ТНРС) свинца приведены в табл. 1.5.

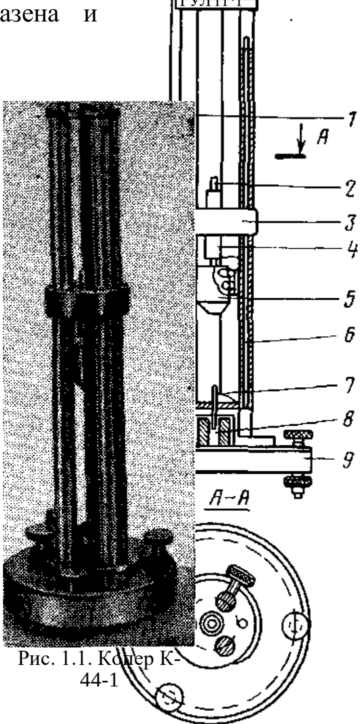


Рис. 1.1. Копер К-44-1

Рис. 1.2. Схема копра К-44-1:
1 — стойка; 2 — кнопочный грузосбрасыватель; 3 — подвижная траверса; 4 — грузодержатель; 5 — груз с улавливателем; 6 — шкала; 1 — боек; 8 — спрессованное ВВ; 9 — основанне

Ч у в с т в и т е л ь н о с т ь к т р е н и ю гремучей ртути определяли многие исследователи. Тэйлор и Ринкенбах [111] проводили испытание при помощи уменьшенного прибора — маятника системы Холла и Хоуэлла 7. Башмак массой 72 г соединялся с осью качания стержнем длиной 50 см и массой 310 г. В испытаниях определялась высота падения башмака, при которой получалась вспышка гремучей ртути, и отмечалось число качаний маятника (табл. 1.6).

7 Фрикционный маятниковый прибор Питсбургской станции в США.

Взрывчатое вещество	Добавочный груз, кг	Высота падения, см	Число качаний до взрыва
Гремучая ртуть:			
белая	0,0	25,0	3-10
серая	0,0	25,0	3-5
Азид свинца	0,45	37,5	12
ТНРС	0,0	33,0	7

Чувствительность к трению отдельных инициирующих ВВ определял также Вальбаум [115], пользовавшийся для этой цели методом и прибором Ратсбурга. ВВ помещали под нагрузкой между двумя стальными поверхностями (нижней, неподвижной, и верхней, вращающейся со скоростью 80 об/мин и прижимаемой к ВВ переменными грузами). К испытываемым веществам добавляли 10% кварцевого песка (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Взрывчатое вещество	a m O,	o a) O O 5 O o JftH	Взрывчатое вещество	чтз а U X*	o и O o § 5 3 3 o я 3- O.S
Гремучая ртуть: серая	20 17 15	12 53 103	Азид свинца: технический	20 10 5	12 30 53,5
белая	20 18	19 52		4	111,0
			чистый	1	1,7
Тринитрорезорци- нат свинца	20 10 5	17 41 103	Азид серебра	1	1,0

Заслуживают внимания копер (К-44-III) для определения чувствительности ВВ к трению. Навеска испытуемого ВВ массой 0,01+0,002 г помещается в направляющей муфте между торцами двух стальных роликов. После разравнивания ВВ поворо

том верхнего ролика сборка устанавливается в гнездо матрицы *8* прибора и занимает положение «1» (рис. 1.3 и 1.4). Приведением в действие насоса *11* гидравлического пресса сборка с навеской переводится в положение «2» в гнездо матрицы прибора. При этом верхний ролик ее упирается в торец упорного ролика в верхней части матрицы прибора, укрепленного на траверсе пресса, при этом происходит спрессование ВВ. По достижении желаемого давления, фиксируемого манометром, поворотом рычага-опускателя 7 вправо направляющая муфта сборки опускается вниз. Тогда спрессованная навеска ВВ и верхний ролик оказываются расположенными над верхним срезом опущенной направляющей муфты, занимая положение «3». В этом положении к образующей поверхности верхнего ролика подводится ударная шпилька 1. В положении «3» схематически изображен общий вид прибора, подготовленного к испытанию. Маятник *2* удерживается на высоте, регулируемой углом отклонения маятника от вертикали.

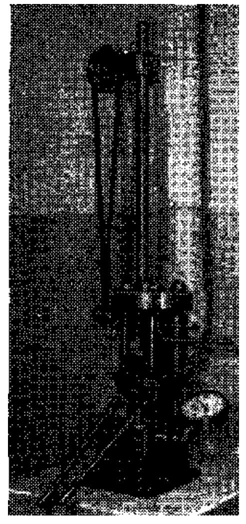


Рис. 1.3. Копер К-44-III

Испытание производится следующим образом. При нажиме на спусковой крючок 3 освобождается маятник 2. Ударяя по головке шпильки 1 маят- . , ник быстро смещает шпильку на посто- ..''v- '' янную величину до упора головки шпильки в ограничитель, одновременно смещая верхний ролик относительно ВВ, вследствие чего возникает внешнее трение торцовой поверхности ролика о ВВ. После испытания система находится в положении «4».

При достаточной величине нормального прижатия в навеске ВВ может быть возбужден процесс взрывчатого превращения. После испытания давление снимается, и по мере опускания плунжера пресса сборка с роликами опускается в исходное положение и извлекается из гнезда матрицы. Прибор очищается от пыли ВВ, рычаг-опускатель 7 переводится в крайнее левое положение, маятник устанавливается на соответствующую высоту, после чего прибор снова готов к следующему испытанию.

Указанный метод работы дает возможность получить частость взрывов и усилие нормального прижатия (табл. 1.8).

Он показал, что могут быть получены экспериментальные данные по частости взрывов и работе внешнего трения (табл. 1.9).

Влажная гремучая ртуть значительно более стойка к удару и трению, чем сухая, и труднее взрывается при воспламенении.

Инициирующее взрывчатое вещество	Количество парал-лельных испытаний	Усилие нормаль-ного прижатия, кгс/см²	Частость взрывов, %	Примечание
Гремучая ртуть	25	192 224 320 448 736 816 896	0 20 40 84 29 100	Испытания проведены с фракцией продукта 36/61 при температуре +20° С
Тетразен	25	320 448 736 896 1280 1472	0 4 28 52 88 100	
ТНРС	25	448 736 896 1920 3200 3600	0 4 12 52 92 100	
Азид свинца	25	576 736 1280 1920 2880 3000	0 8 32 64 96 100	

Инициирующее взрывчатое вещество	A ч ч -сз °I O 2 Sg ч X о я tfs	Фракция 36/61		Фракция под ситом № 61		Фракция 36/61 при Т = = + 50° С		при m = 50° С	
		as Л £ н vo cc a I	Л . н те O a о а ST я	1бота тре- ЛЯ, кгс-м as	г? л . н я) о а V CQ	i as н • о те й н о - \о к а к	5? л .. о Я ◦ 3 Н Л о а a- m	трелия, збота КГС:М „as	S? ■a . n m 2 a и а a- m
Тетразен	25	0,08	0						
		0,12	4						
		0,19	28 52						
		0,24	96 100						
		0,34							
		0,39							
Гремучая ртуть	25	0,12	0	0,11	0	0,11	0	0,12	0
		0,17	20	0,13	8	0,17	24	0,14	12
		0,23	40	0,18	28	0,23	52	0,23	32
		0,38	84	0,25	52	—	—	0,39	68
		0,42	92	0,42	96	0,38	92	0,47	88
		0,46	100	0,46	100	0,43	100	0,58	100
ТНРС	25	0,26	4						
		0,32	12						
		0,67	52 92						
		1,13	100						
		1,27							
Азид свинца	25	0,25	0			0,18	0	0,27	0
		0,32	8			0,32	16	0,34	8
		0,56	32			0,40	28 72	0,57 0,9	28 60
		0,84	64			0,70			
		1,27	96			1,01	100	1,2	84
		1,32	100					1,5	100

Содержание в гремучей ртути даже 5% воды сказывается на ее чувствительности к удару, трению и передаче детонации при ударе. При 30% влажности детонации гремучей ртути не происходит. Присутствие в гремучей ртути масла, парафина, глицерина значительно понижает ее

чувствительность к удару и трению. Смешивание гремучей ртути с твердыми веществами производят во влажном (мокром) состоянии. Сухие составы перемешивают

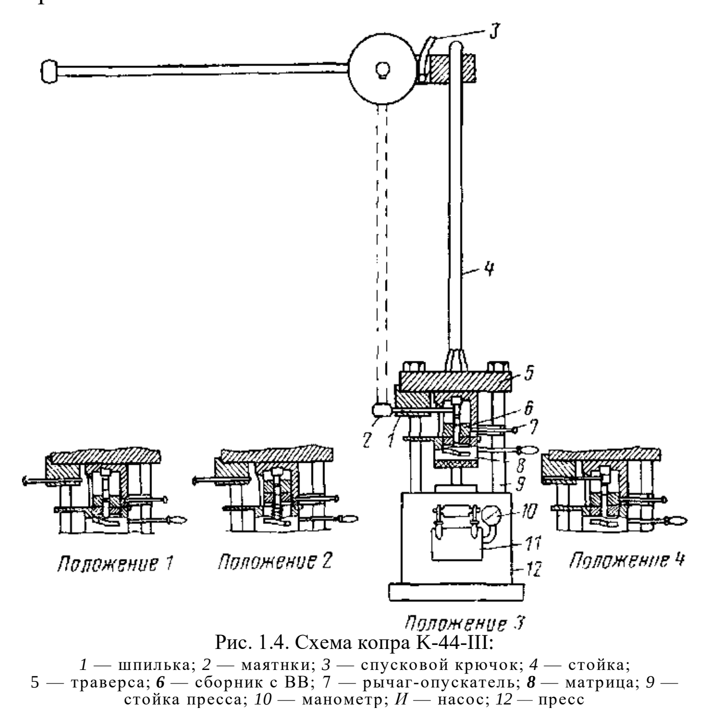


Рис. 1.4. Схема копра К-44-III:
1 — шпилька; *2* — маятники; *3* — спусковой крючок; *4* — стойка; 5 — траверса; ***6*** — сборник с ВВ; 7 — рычаг-опускатель; ***8*** — матрица; *9* — стойка пресса; *10* — манометр; *И* — насос; *12* — пресс

с большой осторожностью малыми порциями с принятием всех мер предосторожности на случай взрыва (работа производится за перегородкой, с предохранительными очками, без подогрева составов). В лабораториях гремучую ртуть разрешается измельчать лишь в очень малых порциях, лучше всего растирать ее корковой пробкой на бумаге (за щитом).

Гремучую ртуть можно перевозить только в виде готовых изделий с соблюдением установленных требований в отношении количества, укупорки и прочих мер предосторожности.

Гремучая ртуть хорошо восприимчива к лучу огня и наколу стальным жалом.

Ниже приводятся данные по исследованию воспламенения ИВВ при воздействии лучом пламени (табл. 1.10) и по определению

чувствительности основных ИВВ к наколу стальным жалом (табл. 1.11).

Исследование по воспламенению ИВВ при воздействии лучом пламени проводилось на маятниковом приборе (рис. 1.5).

Испытуемое ВВ в количестве 0,01+0,002 г, отмеренное по объему, запрессовывается в алюминиевую чашечку диаметром 3 мм с отверстиями в дне 1 и 3 мм под давлением 1000 кгс/см^2 или весьма слабо уплотняется пуансоном. Колпачок с ВВ надевается на специальный сосок на конце маятника, установленного под определенным углом, который можно менять от опыта к опыту. На плите *10* маятника под точкой его подвеса располагается газовая горелка водородного пламени с диаметром отверстия 3 мм внутренней тонкостенной трубки 7 для выхода водорода и диаметром отверстия 7 мм окружающей ее трубки ***8*** для воздушного дутья (давление водорода и воздуха в процессе опыта поддерживают постоянным). При зажженном пламени горелки маятник с укрепленной на конце его чашечкой с ВВ сбрасывается и с соответствующей скоростью проходит через зону пламени. При этом поверхность ВВ касается вершины языка пламени. Во избежание возвратного движения маятника он фиксируется в определенном положении специальной задержкой. Время воздействия пламени отсчитывается с момента касания пламенем края отверстия и полного выхода ВВ из зоны пламени. Опыты проводятся при различном отклонении маятника; для получения каждой экспериментальной точки проводится не меньше 20 испытаний.

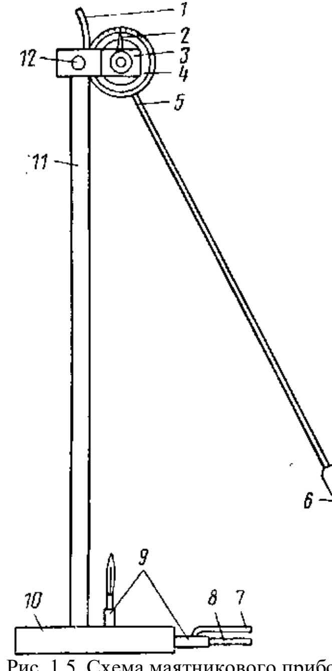


Рис. 1.5. Схема маятникового прибора для определения воспламенения ИВВ при воздействии лучом пламени:

1 — спусковой крючок; *2* — указатель; 3 — подвижная траверса; 4— храповое колесо; 1 — рычаг маятника; *6* — держатель с капсюлем; *7* — трубка водородного дутья; *8* — трубка воздушного дутья; *9* — смеситель с горелкой; *10* — плита-основанне; *11* — стойка; *12* — зажимной винт траверсы

Существует способ определения чувствительности ИВВ к наколу жалом, отличный от известных приборов Рдултов- ского и Гронова.

Прибор (рис. 1.6 и 1.7) состоит из массивного корпуса ***8*** и дверки *9,* плотно закрывающейся посредством специального затвора *11.* В центре нижнего основания внутри цилиндра находится установочный винт *13.* На верхнем торце его имеется

Взрывчатое вещество	те co 0J = Г ^ к га « « O S 5 &-i Sg.2 R. C ^	Диаметр отверстия колпачка, мм	Высота падения маятника, см	Частость взрывов, %	Вычисленные длительности контакта с пламенем, с	Примечание
Татразен	1000	1	6 12 20 24	100 55 15 0	0,0065 0,0032 0,0025 0,0022	Количество повторных испытаний 20
	0	3	50 60 65 70	100 50 20 0	0,0016 0,0014 0,0013 0,0014	
Гремучая ртуть	1000	1	3 6 9 12 18	100 70 50 30 0	0,0065 0,0046 0,0038 0,0032 0,0026	
	0	3	40 50 60 65	100 60 30 0	0,0017 0,0016 0,00145 0,0014	
Азид свинца (кристаллический)	1000	1	1 2 3 5	100 50 25 0	0,011 0,008 0,0065 0,005	
	0	3	10 15 20	100 40 0	0,0029 0,0035 0,0025	

Взрывчатое вещество	Давление за-прессовки, кгс/см²	Диаметр отверстия колпачка, мм	Высота падения маятника, см	Частость взрывов, %	Вычисленные длительности контакта с пламенем, с	Примечание
ТНРС	1000	1	25	100	0,0022	Количество повторных испыта ний 20
			30	80	0,002	
			36 41	55 30	0,0018 0,0017	
			46	15	0,0016	
	0	3	30	100	0,002	
			45	40	0,00165	
			50 55	20 0	0,0016 0,0015	

Таблица 1.11

Испытуемое взрывчатое вещество	Давление запрессовки ВВ, кгс/см²	Масса груза, г	Высота падения груза, см	Число испытаний	Частость взрывов, %
Гремучая ртуть	1000	200	3	20	0
			4		10
			5		60
			6		85
			7		100
	3000	200	1,5	20	0
			2		50
			3		90
			3,5		100
Тетразен	1000	200	5	20	0
			8		35
			10		85
			12		100

Испытуемое взрывчатое вещество	Давление запрессовки ВВ, кгс/см^2	Масса груза, г	Высота падения груза, см	Число испытаний	Частость взрывов, %
Тетразен	3000	200	2 2,5 3 3,5 5	20	0 10 30 60 100
ТНРС безводный	1000	200	15 20 30 35	20	0 10 30 30
ТНРС безводный	3000	200	5 10 15 20 25	20	0 20 35 40 40
ТНРС с одной молекулой кристаллизационной воды	1000	200	33 35 40 45	20	0 10 25 25
	3000	200	21 25 40	20	0 10 35
Азид свинца	1000	200	32 35 37 40	20	0 15 20 20
	3000	200	20 24 33 38 40	20	0 10 30 40 40

центрующее гнездо для установки круглой свинцовой пластинки *12.* В центре ее устанавливается колпачок капсюля-детонатора с запрессованной в него навеской испытуемого ВВ *10,* покрытого сверху кружком из пергаментной бумаги. В верхней части цилиндра имеется вертикальный канал для установки стального жала 7, острие которого опирается о пергаментный кружок, покрывающий спрессованное ВВ. Верхний конец жала расположен между тремя вертикальными направляющими стойками 5 с траверсой 1. Между стоек свободно движется груз *4* массой 50, 100, 150 или 200 г, устанавливаемый на нужной высоте посредством подвижной траверсы 3 и шкалы *6.* Груз перед испытанием удерживается шариковым грузодержателем и освобождается быстро и плавно нажатием кнопки *2.*

Взрывчатое вещество массой 0,1 г запрессовывается под давлением 1000—3000 кгс/см^2 в колпачки артиллерийских накольных капсюлей-детонаторов. Производится по 25 параллельных испытаний сбрасывания груза.

Для испытания берутся обычные стандартные жала (длина 100 мм, диаметр 3 мм, угол заточки жала 23° 40') с измененным радиусом притупления острия (вместо 0,2 мм радиус притупления должен быть 0,4 мм). Для определения каждой точки проводится 20—25 параллельных опытов. ИВВ берутся предварительно запрессованные при давлениях 1000 и 3000 кгс/см^2. В табл. 1.11 приведены данные испытаний (ИВВ взяты с размерами кристаллов, соответствующих ситовой фракции 25/36).

Рис. 1.6. Прибор для определения чувствительности ИВВ к наколу стальным жалом

С к о р о с т ь д е т о н а ц и и г р е м у ч е й р т у т и определялась многими исследователями различными способами. В зависимости от плотности скорость имеет следующие значения (по данным Каста и Гайда, Клинга и Флорентина, Кларка и других исследователей):

Плотность, г/смз	1,25	1,66	2,50	2,90	3,30	4,00	4,20
Скорость, м/с	2300	2760	3600	4190	4490	4740	5400

Для смеси гремучей ртути с бертолетовой солью скорость детонации равна 3950 и 4550 м/с при значениях плотности соответственно 2,5 и 3,1 г/см.

По данным Виньерона [123], скорость детонации гремучей ртути равна 6000 м/с (плотность не указана).

Бризантность (фугасность) гремучей ртути при определении методом песочной пробы характеризуется следующими данными:

Масса гремучей ртути, г . . 0,20 0,30 0,50 1,00
Масса раздробленного песка, г 3,8—4,2 7,8—8,9 16,5—16,0 36,6—37,2

С начала применения гремучей ртути в капсюлях-детонаторах была замечена следующая особенность в ее поведении: запрессованная в гильзу под небольшим давлением (250—300 кгс/см²) и воспламененная лучом огня гремучая ртуть детонирует, но при более высоком давлении прессования воспламененная гремучая ртуть выгорает без детонации и не инициирует вторичных взрывчатых веществ. Это давление известие под названием «мертвой запрессовки».

По поводу величины давления «мертвой запрессовки» мнения сильно расходятся и приводятся значения от 400 до 2000 кгс/см². Рдултовский [20] указывает, что гремучая ртуть, спрессованная под давлением не свыше 450—470 кгс/см², безотказно детонирует от слабого пламени, не вызывая затяжки в действии взрывателей. При давлении 500— 550 кгс/см² получается до 8% неполных детонаций, но затяжка в действии взрывателей мало заметна. При давлении около 600— 650 кгс/см² затяжка в действии взрывателей становится заметной и получается около 5% отказов при воспламенении капсюлей- детонаторов бикфордовым шнуром. По мере повышения давления возрастает чувствительность гремучей ртути к наколу жалом. Наиболее выгодное давление, по опытам Гронова, 700—750 кгс/см².

Рис. 1.7. Схема прибора для определения чувствительности ИВВ к наколу стальным" жалом:

/ — траверса; 2— кнопка; 3 — подвижная траверса; 4 — груз; 5 — направляющая стойка; 6 — шкала; 7— стальное жало; 8 — корпус; 9 — дверка; 10 — В В в капсюле-детонаторе; 11 — затвор; 12 — свинцовая пластинка; 13 — установочный винт

Велер и Маттер [127] исследовали мощность гремучей ртути и влияние на нее прессования под давлением 100—2000 кгс/см². Навеска гремучей ртути при данном давлении запрессовывалась в оболочку капсюля-детонатора № 8 и взрывалась в свинцовой бомбе малого образца (100x100 мм с каналом диаметром 8 мм и длиной 25 мм), определялось увеличение объема внутренней полости бомбы в миллилитрах (капсюль с 2 г гремучей ртути):

Давление, кгс/см²	100	400	800	1200	1600	2000
Плотность, г/см³	1,947	2,596	2,987	3,211	3,228	3,368
Увеличение объема канала бомбы, мл	30,6	28,5	26,0	25,5	25,4	25,6

Аналогичное явление наблюдается и при испытании методом песочной пробы (песок—молотый кварц):

Давление, кгс/см²	50	100	300	500
Количество раздробленного песка, г	34,4	37,0	27,1	23,7

На бризантность гремучей ртути влияет ряд факторов. Еще Абель [30] указал, какое большое влияние на действие гремучей ртути оказывает ее укупорка. Он изучал взрывчатые свойства гремучей ртути и гремучего серебра, помещая определенные их количества на тонкие медные квадратные пластинки одинаковых размеров и поджигая проволокой, раскаленной электрическим током. Гремучая ртуть, свободно лежавшая на пластинке (без укупорки), не действовала на медную пластинку, но если она находилась в тонкой медной гильзе, то давала глубокое и резко очерченное углубление на пластинке. При воспламенении сверху кучки гремучей ртути она не действовала на медную пластинку, но если проволочку для поджигания помещали внизу кучки так, что она закрывалась гремучей ртутью, то при поджигании происходил взрыв вместо глухой вспышки и наблюдалась некоторая деформация пластинки.

В отношении детонации Абель отмечает, что механический эффект при подобном поджигании значительно меньше, чем получаемый при поджигании гремучей ртути, укупоренной в бумажную или тонкую медную гильзу. Укупорки и ее вид, по опытам Абеля, имеют большое значение при применении гремучей ртути в качестве детонатора. Например, гремучая ртуть, помещенная в свободном виде на поверхности пироксилина, при поджигании сверху не взрывает его даже в количестве 24 г, при укупорке в бумажную или тонкую деревянную гильзу достаточно 1,3—2 г, а в тонкую медную гильзу — 0,32 г ртути для взрыва пироксилина.

Мюраур и Шумахер [97] изучали горения гремучей ртути в вакууме. Опыты показали, что в вакууме процесс горения не распространяется в дорожке мелких кристаллов гремучей ртути при воспламенении раскаленной проволокой. Это можно объяснить тем, что газообразные продукты, образующиеся при разложении первых кристаллов гремучей ртути, расширяясь в вакууме, не способны воспламенить соседние кристаллы. Предполагая, что спрессованная гремучая ртуть может гореть дольше, Мюраур и Шумахер провели опыты с сильно спрессованной гремучей ртутью. Цилиндрик такой ртути (приблизительно 1 г) помещали в стеклянный сосуд емкостью 10 л, из которого был удален воздух. При поджигании платиновой проволокой сверху гремучая ртуть быстро (менее чем за 1 с) сгорала, но без взрыва.

Мюраур и Вольгемут [98] исследовали влияние повышенной температуры на переход горения гремучей ртути в детонацию при поджигании. Известно, что дорожка гремучей ртути небольшой высоты при поджигании сгорает без взрыва, при некоторой же. определенной ее высоте горение более или менее быстро переходит в детонацию. Это явление было исследовано Патри [100]. На основании полученных фотографий он нашел, что детонация возникает не на фронте пламени, а сзади, на участке, где еще идет горение. От пункта возникновения детонации идет две взрывные волны: одна вперед к фронту пламени, а другая

назад, которая вызывает детонацию еще не полностью сгоревшей ртути.

Если исходить из теории цепных реакций, то это явление, по Мюрауру и Вольгемуту, можно объяснить следующим образом: скорость цепной реакции в кристаллах гремучей ртути повышается с температурой, и при определенной температуре распад гремучей ртути начинает идти со скоростью детонации. Понятно, что такой температурный режим может установиться скорее на участке, где уже идет горение гремучей ртути. Для подтверждения этой гипотезы были исследованы процессы горения гремучей ртути, нагретой до разной температуры.

Чтобы отличить горение от детонации, пробу гремучей ртути (0,5 г) помещали на поверхность свинцового цилиндра, находящегося внутри металлического блока, нагреваемого электрическим путем. Температура блока поддерживалась постоянной при помощи ртутного регулятора.

Через 15 мин гремучая ртуть воспламенялась проволокой. При обычной (комнатной) температуре гремучая ртуть просто сгорала. Если же она нагревалась 15 мин при 100° С, то происходила детонация с явным взрывом на свинцовом цилиндре. При более высокой температуре, например 150° С, механический эффект происходил сильнее. Явление протекает так, как будто порция гремучей ртути, сгорающая до возникновения детонации, становится все меньше по мере увеличения начальной температуры гремучей ртути.

Затем были проведены опыты с прессованной гремучей ртутью. Известно, что гремучая ртуть, запрессованная под давлением до 700 кгс/см^2, сгорает без детонации. В опытах Мюраура и Воль- гемута 1 г гремучей ртути, запрессованной под давлением 3000 кгс/см^2, помещали на свинцовый цилиндр. При воспламенении раскаленной проволокой и при нормальной температуре гремучая ртуть сгорает. Если воспламенять ее спустя 20 мин при температуре 108° С, то получается небольшой эффект на свинцовом цилиндре. После 20 мин нагревания при 120° С эффект заметнее. Нагретая при 130° С запрессованная гремучая ртуть, через 10 мин взрывалась сама, свинцовый цилиндр сильно деформировался.

Опыты показали, что при поджигании в вакууме сильно спрессованная гремучая ртуть сгорает полностью без детонации, а в виде порошка — частично. На основания новых данных можно было ожидать, что перепрессованная гремучая ртуть, нагретая до известной температуры, при воспламенении в вакууме должна взрываться. Это подтвердилось. Навеска гремучей ртути (1 г), запрессованная под давлением 3000 кгс/см^2, нагретая в вакууме при 128° С, взрывалась через 15 мин с очень сильным механическим эффектом.

Из этих опытов авторы сделали вывод, что при температуре 100° С кристалл гремучей ртути ведет себя как азид свинца, т. е. не загорается, а непосредственно детонирует от луча огня. Авторы высказали предположение, что при нормальной температуре цепные реакции внутри кристалла распространяются медленно, а при 100° С и выше настолько ускоряются, что кристалл при поджигании детонирует.

Проводя аналогию между горением палочки пороха и дорожки гремучей ртути с большой площадью поперечного сечения, Мюраур [98] утверждает, что горение поверхностных кристаллов дорожки идет быстрее, чем ее внутреннего слоя. Горение внешних кристаллов нагревает внутренние, еще не горящие кристаллы, а так как нагретые кристаллы детонируют при поджигании, то в'момент, когда пламя достигает внутренних слоев дорожки, оно вызывает их детонацию. В это время горение наружных кристаллов уже ушло вперед и на фотографии создается впечатление, что детонация возникает в горящем слое, однако это только оптический обман.

На гипотезе о возможности детонации только нагретой гремучей ртути Мюраур основывает свою точку зрения на перепрессовку [98]. Если заряд спрессован слабо, то газы, выделяющиеся при горении первого слоя, проникают во всю остальную массу заряда и нагревают его, что и приводит потом к детонации прогретой части заряда. Если же заряд спрессован сильно и не имеет пор, в которые могли бы проникнуть горячие газы, то тепло не передается на всю остальную массу, и слои гремучей ртути, воспламеняясь поочередно, создают обычное горение. При тепловом инициировании взрыва большинства взрывчатых веществ детонации всегда предшествует некоторый период бурного горения. Переход горения в детонационную форму взрыва осуществляется при определенных критических условиях в смысле давления и самоускорения реакции. Было установлено [3], что явление «мертвой запрессовки» не характеризует собой какое-либо особое состояние вещества, при котором оно теряет свою детонационную способность, а заключается в том, что ускорение горения происходит замедленно, вследствие чего переход горения в детонацию ' не успевает завершиться в пределах малого заряда. Замедление процесса ускорения горения в свою очередь обусловливается уменьшением пористости заряда при повышенных плотностях. Некоторые считают, что во всяком перепрессованном заряде можно вызвать переход горения в детонацию, если соответствующим образом увеличить прочность оболочки и степень герметизации заряда.

Инициирующая способность

Инициирующая способность гремучей ртути, на практике измеряемая величиной минимального (предельного) заряда, необходимого для детонации различных вторичных ВВ, зависит от многих факторов. Кроме природы взрывчатого вещества, применяемого для вторичного заряда и условий его запрессовки, большое значение имеет степень чистоты гремучей ртути, высота ее слоя, величина кристаллов, давление при прессовании, характер укупорки (находится ли гремучая ртуть в чашечке[8] или нет, прочность стенок чашечки, глубина ее посадки), материал и диаметр гильзы и т. д.

---

8 Для ускорения перехода горения гремучей ртути в детонацию поверх гремучей ртути, помещенной в гильзу, запрессовывают металлическую чашечку с небольшим центральным отверстием, через которое происходит воспламенение гремучей ртути.

Наличие чашечки затрудняет отток газов, способствуя повышению давления и ускорению горения гремучей ртути. Кроме того, чашечка защищает поверхность гремучей ртути н любого другого инициирующего взрывчатого вещества, применяемого в средствах инициирования, от трения при введении в гильзу огнепроводного шнура и тем уменьшает опасность обращения с капсюлями-детонаторами.

Инициирующая способность гремучей ртути исследовалась многими авторами, но так как условия испытания не были одинаковыми, то в литературе приводятся различные значения минимального заряда гремучей ртути даже для одного и того же вторичного заряда.

Наиболее раннее и оригинальное исследование инициирующей способности гремучей ртути было выполнено в 1914 г. Гедыминым [9]. Он определял величину предельного заряда смеси 95% гремучей ртути и 5% бертолетовой соли, в качестве вторичных веществ он брал тротил, тетрил и пикриновую кислоту. Вторичные взрывчатые вещества (1 г) запрессовывали в гильзу капсюля- детонатора под давлением 1000 кгс/см^3. Смесь гремучей ртути с бертолетовой солью прессовали под давлением 200 и 700 кгс/см^2 (с чашечкой) для капсюлей-детонаторов, действующих от луча огня и от накола соответственно.

Гедымин показал, что для одного и того же вторичного взрывчатого вещества при различных предельных зарядах гремучей ртути для гильз разных диаметров (0,61, 0,792 и 0,907 см) отношение массы инициирующего состава т к площади его поперечного сечения s остается более или менее постоянным. Для капсюлей-детонаторов, действующих от луча огня, это отношение выражается следующими данными (г/см^3):

тетриловые p = -^- = 1,12;

тротиловые p = -^-=1,52;

мелинитовые p = — = 1,37.

Идеи Гедымина нашли дальнейшее развитие в работе Сухова [3]. Сухов показал, что оптимальные условия инициирования достигаются, когда *dID* = 1, где *d* — диаметр заряда инициирующего взрывчатого вещества и *D* — диаметр инициируемого заряда.

Данные Сухова о предельных инициирующих зарядах, отнесенных к единице инициируемой поверхности, для некоторых ВВ приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Инициируемое ЕВ, гс/см^2	ТЭН	Тетрил	Тротил
Предельный инициирующий заряд гремучей ртути, гс/см^2	0,70	0,82	0,90

Обширный экспериментальный материал по характеристике инициирующей способности гремучей. ртути приводит в своей диссертации Кестер [79]. Он применял заводскую серую гремучую ртуть с содержанием примесей от 1,4 до 3,44%, а также белую с 0,05% примесей. В качестве вторичного заряда применялся тротил с температурой плавления 79,9° С. Снаряжение производилось в капсюльные гильзы № 8 (без чашечки и с чашечкой).

П р е с с о в а н и е   б е з   ч а ш е ч к и . Гремучая ртуть серая. Вторичный заряд — тротил (79,9° С определенной дисперс-

ности). Гремучая ртуть прессовалась по 0,1—0,2 г. Плотность тротила— 1,35, давление — 200 кгс/см² (табл. 1.13).

Таблица 1.13

Примеси, %	Давление, кгс/см²	Плотность, г/см³	Предельный заряд, г	Примеси, %	Давление, кгс/см²	Плотность г/см²	Предельный заряд, г
1,4	50	2,65	0,5	3,05	100	3,00	—
1,4	100	3,00	0,7	3,05	200	3,25	1,2
1,4	200	3,20	1,2	3,05	300	3,52	-
1,4	300	3,50	0,8	3,05	400	3,60	-
1,4	350	3,56	1,2	3,44	100	3,00	-
1,4	400	3,60	Полный	3,44	200	3,30	-
				3,44	300	3,50	-
				3,44	400	3,60	-

Как видно из табл. 1.13, увеличение содержания примесей и увеличение плотности снижают инициирующую способность гремучей ртути.

П р е с с о в а н и е с ч а ш е ч к о й . Кестер различает два способа прессования с чашечкой.

Первый способ—способ технического прессования. Вторичный заряд (1 г) запрессовывают в гильзу в два приема, инициирующее вещество вместе с чашечкой — в один прием, чашечки берут неукороченные и при прессовании их углубляют во вторичный заряд. Недостатком этого способа является то, что трудно судить о плотности как вторичного заряда, который при этом способе снаряжения с поверхности разрыхляется краями чашечки, так и инициирующего вещества. Давление частично тратится на трение и деформацию чашечки (потеря около 50 кгс/см²).

Второй способ — способ прессования 2-го рода. Сущность его заключается в том, что инициирующее вещество запрессовывают в два приема в укороченную и обжатую чашечку на 0,5 мм ниже краев чашечки; затем запрессовывают вторичный заряд (0,5 г) в гильзу, при легком встряхивании насыпают еще 0,5 г того же вещества, вставляют снаряженную чашечку и запрессовывают. Плотность инициирующего вещества была более однородной, чем в первом способе. Результаты испытаний для серой гремучей ртути приведены в табл. 1.14.

Таблица 1.14

Пркмесн, %	Давление, кгс/см^2	Предельный заряд, г	Примечание
		Техническое прессование	
1,40	200	0,28	Вторичный заряд — тротил (плотность 1,35), гильза — медная
3,44	200	0,30	
3,44	50	0,26	
3,44	150	0,29	
3,44	250	0,30	
3,44	350	0,36	
		Прессование 2-го рода (серая гремучая ртуть)	
1,35	25	0,28	Вторичный заряд — тротил (плотность 1,35), гильза — медная
1,35	75	0,29	
1,35	100	0,31	
1,35	200	0,38	
1,35	265	0,40	
1,35	400	0,47	
1,35	800	0,76	

Предельный заряд при втором способе несколько больше, чем при техническом прессовании, что можно объяснить запрессованием гремучей ртути отдельными слоями; появляются плоскости раздела, затрудняющие передачу детонации.

Влияние величины кристаллов на инициирующую способность показано в табл. 1.15. Вторичным зарядом был тротил (плотность 1,35), медная гильза, обрезная плоская чашечка, серая гремучая ртуть с содержанием примесей 2,05%, запрессованная слоями под давлением 200 кгс/см^2.

Таблица 1.15

Плотность, г/см^2	Величина кристалла, мм	Предельный заряд, г
3,33	Прессование 2-го рода 0,13 (крупная)	0,34
3,37	0,10—0,13 (средняя)	0,38
3,35	0,10 (мелкая)	0,41
3,31	Смесь	0,38

В л и я н и е у к у п о р к и . Кестер исследовал влияние различных условий укупорки на инициирующую способность гремучей ртути. Были взяты чашечки без головки, гильзы со стенками толщиной 0,5 мм без чашечки и чашечки, запрессованные в гильзу широким отверстием вверх. В первом и втором случаях результаты были удовлетворительные (как без чашечки), в третьем — плохие. Затем были проведены опыты с чашечками и гильзами из разных материалов, с чашечками различной длины и отверстиями разных диаметров.

Влияние материала чашечки на величину предельного заряда показано ниже. Условия снаряжения: медная гильза, вторичный заряд тротил (р = 1,35), серая гремучая ртуть с содержанием примесей 2,05%, запрессованная слоями под давлением 200 кгс/см^2, обрезная плоская чашечка.

	Предельный заряд, г
Железо	0,24
Медь обыкновенная	0,38
Медь особой прочности (вязкая)	0,27
Латунь	0,43
Алюминий	0,38

Влияние материала гильзы на величину предельного заряда при тех же условиях снаряжения, что и в предыдущем случае (чашечка медная), следующее:

	Предельный заряд, Г
Медь, окруженная стальной трубкой с толщиной стенки 3,5 мм	0,33
Медь обыкновенная	0,38
Алюминий	0,40

Кестер изменял отверстие чашечки; увеличение диаметра отверстия от 2,3 до 4,5 мм не сказалось на величине предельного Заряда. При увеличении длины чашечки (края ее входили во вторичный заряд на 6 мм) инициирующая способность гремучей ртути улучшилась от 0,38, когда погружение составляло 0,5 мм, до 0,30 (погружение 6 мм).

По данным Кестера, цвет гремучей ртути (серая или белая) мало отражается на ее инициирующей способности.

В заключение Кестер дает сводную таблицу, характеризующую инициирующее действие гремучей ртути на различные взрывчатые вещества (табл. 1.16). Для испытаний была взята серая гремучая ртуть с содержанием примесей 2,05%, запрессованная по второму способу под давлением 200 кгс/см^2, гильза и чашечка медные.

Таблица 1.16

Взрывчатое вещество	Плотность ВВ, г/см^3	Предельный заряд, г	Взрывчатое вещество	Плотность ВВ, г/см	Предельный заряд, г
ТЭН	1.3	0.35	Тетрил + 10% парафина		0,36
Пикриновая кислота		0,36	Тетрил + 15% парафина		0,38
Тротил	1,35	0,38	Тетрил + 20% парафина		0,44
Ксилил	1,27	0,62	Тетрил + 25% парафина		0,48
Тетрил	1.4	0,36			

Велер и Мартин [128, 6] определяли инициирующую способность различных фульминатов. Для этого в медную гильзу запрессовывали 0,5 г вторичного заряда и сверху инициирующее взрывчатое вещество с чашечкой под давлением 1100 кгс/см^2. Были получены следующие предельные заряды гремучей ртути: 0,29 г для

тетрила; 0,3 г для пикриновой кислоты; 0,36 г для тротила и 0,4 г для ксилила.

Велер и Бертман [129] определяли зависимость инициирующей способности гремучей ртути от величины кристаллов. Эта зависимость выражается гиперболической кривой, абсциссы которой представляют длины наибольших диагоналей кристаллов. Оказывается, что длина кристаллов, больше 0,05 мм, почти никакого влияния не оказывает. Предельный заряд уменьшается с увеличением длины кристаллов лишь немного до постоянной величины в 0,24 г. Он резко увеличивается до 1,2 г для кристаллов длиной 0,01—0,05 мм и почти не зависит от способа получения гремучей ртути.

При повышении давления прессования предельный заряд для мелких кристаллов уменьшается, а для крупных увеличивается до 0,27 г.

В 1910 г. Рейнско-Вестфальское акционерное общество взрывчатых веществ в Кельне (Германия) предложило [66] уменьшить навеску гремучей ртути, применяемой в комбинированных капсюлях-детонаторах, путем добавки к гремучей ртути азида свинца. В патенте указано, что при этой добавке гремучую ртуть можно применять в очень небольших количествах, не больших, чем необходимое количество азида свинца. Кроме того, это позволяет использовать для повышения инициирующей способности гремучей ртути ее важное преимущество — большую плотность заряжения. Как указано в патенте, если на три массовых части 9 гремучей ртути взять одну м. ч. азида свинца, то эту смесь можно прессовать при давлении до 2000 кгс/см^2 и выше, не боясь «за- прессования намертво».

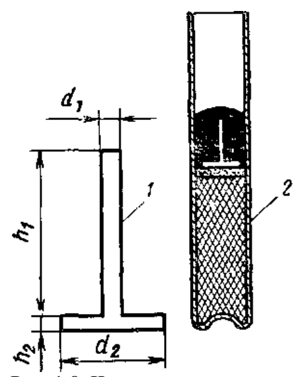


Рис. 1.8. Чашечка конструкции Барциковского и Кильчевского:

/ — столбик гремучей ртути; 2 — капсюль-детонатор; dt, d_2 и h_{lt} h_2 — соответственно диаметры и высоты узкой и нижней широкой частей столбика гремучей ртути; d_1 — 1 мм

Влияние на инициирующую способность гремучей ртути добавки азида свинца исследовали в 1911 г. Велер [130], а позже Бертман и Велер [129]. Они нашли, что при добавке 0,005 г азида свинца инициирующая способность гремучей ртути не ниже, чем азида свинца.

Для детонации тротила достаточно 0,06—0,09 г гремучей ртути, если добавлять азид свинца.

Из работы Велера и Бертмана следует, что большое количество предельного заряда гремучей ртути объясняется незначительной начальной скоростью ее разложения, которая еще более уменьшается вследствие незначительной плотности заряжания мелких кристаллов и флег- матизации при высоком давлении.

Барциковский и Кильчевский [35], учитывая, что на количество предельного заряда влияют диаметр и высота столбика запрессованной гремучей ртути, провели интересные опыты по определению ее инициирующей способности (в медных гильзах капсюля № 8), применяя для этой цели чашечки специальной конструкции из латуни (рис. 1.8). Прессование производилось при давлении 375 кгс/см^2. Некоторые данные опытов приведены в табл. 1.17.

Из этих данных видно, что принятый для тротила и тетрила в капсюле-детонаторе № 8 предельный заряд гремучей ртути приблизительно 0,3 г при соответствующей реконструкции чашечки может быть уменьшен в несколько раз (до 0,05 г для тротила и 0,034 г для тетрила).

9 Далее массовые части пишутся сокращенно м. ч.

Вторичный заряд	Предельный заряд гремучей ртути в обычном снаряжении (с чашечкой), г	Чашечка (см. рис. 1.8)			Предельный заряд с чашечкой, г
		d_2, мм	h_2, мм	h_x, мм	
Тротил Тетрил	0,27 0,26	3,0 3,2	1,0 0,7	15,0 15,0	0,050 0,034

Практически, по мнению Барциковского и Кильчевского, в капсюле-детонаторе валового снаряжения при применении чашечки их конструкции заряд гремучей ртути может быть уменьшен с 0,45 до 0,10 г. Такое значительное уменьшение предельного заряда можно объяснить тем, что при воспламенении гремучей ртути в капсюлях-детонаторах она сначала горит с известной скоростью и только с некоторого момента горение, ускоряясь, переходит в детонацию. До этого момента сгорает часть столбика гремучей ртути. Очевидно, чем меньше диаметр столбика, тем меньше расходуется ртути в этом предварительном периоде процесса и тем больше остается для конечного эффекта — детонации вторичного заряда. В результате предельный заряд гремучей ртути будет определяться ее количеством, приходящимся на единицу поверхности вторичного заряда в момент детонации.

Каст [75] исследовал влияние прибавки бертолетовой соли на инициирующую способность гремучей ртути. Для этой цели были приготовлены капсюли-детонаторы с гремучей ртутью (2 г), запрессованной в три приема, и такие же капсюли-детонаторы с гремучей ртутью и добавкой 10% бертолетовой соли.

Инициирующее действие капсюля-детонатора определялось по измененной пробе Эзопа с тротилом, флегматизированным парафином. Для суждения о полноте взрыва применяли медные цилиндры (крешеры).

Как показали испытания, инициирующая способность гремучертутных капсюлей-детонаторов с добавкой 10% бертолетовой соли оказалась ниже, чем у капсюлей-детонаторов, снаряженных чистой гремучей ртутью.

Ввиду того, что при изготовлении гремучей ртути образуется щавелевая кислота, Лангханс исследовал влияние примесей щавелевокислой ртути на взрывчатые свойства гремучей ртути. Он изготовлял капсюли-детонаторы гремучертутного снаряжения с различным содержанием щавелевокислой ртути и нашел, что уже прибавка 1—2% этих солей к смеси гремучей ртути с бертолетовой солью сказывается на действии капсюля. При взрывах на свинцовых пластинках капсюлей с малым количеством щавелевокислой ртути (около 1%) получались сравнительно крупные куски оболочки капсюля, при ее количестве в 10% пластинки не пробивались и на них оставалась часть гильзы.

1.6. ПРОЧИЕ СОЛИ ГРЕМУЧЕЙ КИСЛОТЫ

При действии спирта на раствор металла в азотной кислоте получаются только фульминаты ртути и серебра.

Велер и Бертман [122] нашли, что аналогичным путем может быть получена двойная соль натрия-золота $NaAu(ONC)_3$ (см. ниже). Фульминаты других металлов получаются только через фульминат серебра или фульминат ртути.

До половины 80-х гг. прошлого столетия все попытки получать фульминаты щелочных металлов кончались неудачно. При действии щелочей или солей щелочных металлов на гремучее серебро или гремучую ртуть получались соответствующие двойные соли, в которых часть серебра или ртути оставалась незамещенной щелочным металлом. В течение длительного времени считали, что гремучая кислота может давать соли только тяжелых металлов, фульминаты же щелочных металлов самостоятельно существовать не могут.

В настоящее время известен ряд солей щелочных металлов.

Фульминат натрия. Впервые фульминат натрия был получен Карстаньеном и Эренбергом [45] путем восстановления гремучей ртути амальгамой натрия в воде. Кристаллы полученного фульмината натрия состава $Na0NC \cdot H_20$ при нагревании и трении часто разлагались со взрывом. При осторожном выпаривании водного раствора фульминат натрия желтеет, при хранении на воздухе — постепенно разлагается.

Значительные усовершенствования в способ получения фульмината натрия ввел Велер [124]. Он производил восстановление гремучей ртути амальгамой натрия под слоем абсолютного спирта и получил безводный фульминат натрия. Безводный фульминат натрия довольно стойкий продукт с плотностью 1,92. Он не изменяется при непродолжительном нагревании до 100° С. При поджигании взрывается с более сильным и резким звуком, чем гремучая ртуть. В водном растворе фульминат натрия гидроли- зуется, при действии крепкой серной кислоты происходит взрыв.

Фульминат калия. Фульминат калия — белое очень гигроскопичное вещество, трудно растворимое в спирте и ацетоне, не растворимое в эфире и бензоле, в метиловом спирте при испарении растворителя получается в виде прекрасно образованных кристаллов. Плотность его 1,80. При нагревании фульминат калия взрывается с резким звуком (129; 132).

Фульминаты цезия и рубидия. Фульминаты цезия и рубидия получают [68] при взаимодействии амальгамы этих металлов с гремучей ртутью в среде метилового спирта. Фульминаты при этом переходят в раствор, откуда их и осаждают эфиром. При повторной кристаллизации из метилового спирта получают чистые кристаллы. Они весьма гигроскопичны. Взрываются около 200° С.

Фульминатыщелочно-земельных металлов. Легче всего получается фульминат кальция $Ca\ (ONC)_2$ X

X CH_3OH путем взбалтывания амальгамы кальция с гремучей ртутью в метиловом спирте. При выливании раСтвора в эфир фульминат кальция выпадает в виде маслянистой массы, которая очень медленно затвердевает в белую, сильно взрывчатую корку, легко растворимую в воде. Аналогично образуется фульминат стронция Sr $(ONC)_2$-CH_3OH. При получении фульмината бария амальгама бария требует более длительного взбалтывания с гремучей ртутью.

Из числа рассмотренных фульминатов щелочно-земельных металлов [29, 132] фульминат бария Ba $(ONC)_2$-CH_3OH наиболее постоянен и хорошо кристаллизуется. Из всех трех фульминатов нельзя нагреванием удалить метиловый спирт без разложения продуктов.

Фульминаты кадмия и таллия. Способы получения безводных фульминатов кадмия и таллия [131] такие же, как и фульминатов натрия — действием амальгамы соответствующих металлов на гремучую ртуть или гремучее серебро. В отдельных случаях вместо этилового спирта в качестве растворителя применяли безводный метиловый спирт и фульминат выделяли эфиром. Реакцию проводили во встряхиваемой склянке, закрытой каучуковой пробкой. Во время опытов принимали все необходимые меры безопасности от возможных взрывов и по устранению действия влаги и углекислоты воздуха. Для одного опыта брали не более 1—2 г гремучей ртути или гремучего серебра, экспериментатор работал в маске и очках.

Фульминат кадмия Cd $(ONC)_2$ — белый кристаллический порошок. Сухой продукт при хранении не изменяется (хранение допускается в эксикаторе над хлористым кальцием или фосфорным ангидридом, но не над серной кислотой). В метиловом и этиловом спирте легко растворяется. Рабочая плотность фульмината кадмия 3 г/см^3 при прессовании под давлением 1100 кгс/см^2. Теплота взрывчатого разложения 470 кал/г. Температура вспышки 215° С. Чувствительность к удару аналогична чувствительности гремучей ртути. Инициирующая способность фульмината кадмия характеризуется следующими количествами предельного заряда: для тетрила 0,008 г, для пикриновой кислоты 0,05 г, для тротила 0,11 г.

Фульминат таллия T10NC — кристаллическое вещество, на свету окрашивающееся в желтый цвет. Очень гигроскопично. Температура вспышки 120° С. При длительном нагревании фульминат таллия превращается в невзрывчатое вещество. Чувствительность к удару больше, чем у гремучей ртути. По инициирующей способности уступает гремучей ртути. Минимальный заряд по тетрилу равен 0,30 г, по пикриновой кислоте 0,43 г. Теплота взрывчатого разложения 223 кал/г. Плотность при давлении прессования 1100 кгс/см^2 составляет 3,78 г/см^3.

Фульминат закиси меди CuONC приготовляется взбалтыванием с водой 2 г гремучего серебра и 12—20 мл пластической амальгамы меди, полученной при электролизе концентри-

рованного раствора медного купороса со ртутным катодом. Для уменьшения примеси коллоидальной ртути, которая окрашивает жидкость в темнобурый цвет, перед взбалтыванием к ней прибавляют две капли 2N серной кислоты. Промывают полученный фульминат водой в атмосфере водорода для защиты от окисления, потом спиртом, безводным эфиром и сушат в вакууме. Фульминат меди — вещество светло-серого цвета с оттенком зеленого. В сухом состоянии постоянен. Во влажном воздухе легко окисляется. В воде нерастворим. Плотность его 2,33 г/см^3 при давлении прессования 1100 кгс/см^2. Температура вспышки 205° С. К удару менее чувствителен, чем гремучая ртуть. Теплота взрывчатого разложения 508 кал/г. Инициирующая способность фульмината закиси меди предельного заряда равна по тетрилу 0,025.

Соединения фульминатов с пиридином. Велер и Вебер [132] получили ряд соединений фульминатов с пиридином. Образуются они при взбалтывании раствора гремучей ртути в пиридине с амальгамами или при приливании раствора фульмината в пиридине в этиловый эфир.

Все указанные соединения — кристаллические вещества, растворимые в метиловом и этиловом спирте, не растворимые в эфире и бензоле. При нагревании слабо вспыхивают. Были приготовлены следующие соединения с пиридином: Zn $(CNO)_2C_BH_5N$; Cu $(CNO)_2C_5H_5N$; $AgCNO.C_BH_5N$; Co $(CNO)_2C_5H_5N$; Hg $(CNO)\ _2C_5H_5N$; $Pb(CNO)_2C_5H_5N$.

Двойные соли. Велер и Бертман [129] получили двойные соединения гремучей ртути с серноватистонатриевой солью 2Hg $(CN0)_2$-$Na_2S_20_3$; с хлористым натрием Hg $(ONC)_2NaCl$ и с бромистым калием Hg $(ONC)_2KBr$. Кроме того, те же авторы получили ряд двойных солей щелочных и щелочно-земельных фульминатов, к которым относятся:

Na_2Ni $(0NC)_4$-$5H_20$— светлобуроватые иголочки. Безводная соль, при нагревании детонирует с сильным звуком;

K_5Co $(0NC)_7$-$22H_20$ — кристаллическое вещество. При нагревании легко взрывается;

Na_2Pt $(0NC)_4$-$5H_20$ — хорошо образованные бесцветные кристаллы. Легко теряют воду и сильно взрываются при нагревании;

CaPt $(ONC)_4$ — желтые трудно растворимые призмы. Безводная соль, при нагревании взрывается;

SrPt $(0NC)_4$-$5H_20$ — кристаллизуется в виде темно-красных иголочек с зеленым металлическим отблеском. При нагревании резко взрывается;

BaPt $(0NC)_4$-$3H_20$ — в виде бесцветных призм. Безводная соль цвета киновари. При нагревании взрывается;

$Na_2Pd\ (ONC)_4$-$5H_20$ — бесцветные игольчатые кристаллы. Безводные, сильно взрываются при нагревании;

$NaAu\ (ONC)_2$ — бесцветные пластинки, при нагревании взрываются с резким звуком. Из всех фульминатов, кроме гремучего серебра и гремучей ртути, двойной фульминат натрий-золото образуется при действии спирта и азотной кислоты;

$NaCu\ (ONC)_2$ — бесцветные, трудно растворимые кристаллы, которые взрываются при нагревании и ударе;

$SrCu_2\ (0NC)_2$-$2H_20$ — трудно теряет воду. От удара и нагревания взрывается;

$CuCu_2\ (ONC)_4 \cdot 2H_20$ — светло-зеленые блестящие пластинки. Инициирующее действие немного ниже азида свинца. Для взрыва 0,6 г ТЭНа при давлении 250 $кгс/см^2$ требуется <0,02 двойной соли. (Гремучей ртути нужно не <0,16 г). Для детонации тротила требуется фульмината закиси—окиси меди среднее количество между азидом свинца и гремучей ртутью. Взрыв отбросов капсюльного производства иногда связан с образованием этого фульмината;

$Na_2Cu\ (0NC)_3$-$3H_20$ — не теряет воды при высушивании. Детонирует труднее, чем $NaCu\ (ONC)_2$;

$CaCu\ (ONC)_3$-$3H_20$— большие бесцветные кристаллы. При нагревании вспыхивают. При сильном ударе взрываются;

$CaCu\ (0NC)_3$-$6H_20$ — большие бесцветные призматические кристаллы. При нагревании вспыхивают;

$BaCu\ (0NC)_3$-$4H_20$ — призматические кристаллы. При нагревании вспыхивают.

Ф у л ь м и н а т   с е р е б р а AgONC. Гремучее серебро играло большую роль в химии гремучей кислоты. Многие исследователи получали его для проведения работ, связанных с изучением строения гремучей кислоты и физико-химических и взрывчатых свойств фульминатов (AgONC).

Впервые гремучее серебро было получено Говардом (см. с. 10) так, как получается гремучая ртуть.

Одним из первых (после Говарда) исследовал гремучее серебро в 1807 г. Декостиль [53]. Он изучал продававшийся в то время ' в Париже в виде игрушки белый взрывчатый порошок, помещенный между полосками картона, который при нагревании пламенем свечи взрывался с резким звуком; при этом бумага покрывалась

серым металлическим налетом. Порошок предстаелял собой гремучее серебро, аналогичное гремучей ртути Говарда. Для его получения растворяют серебро в чистой азотной кислоте и во время растворения прибавляют достаточное количество спирта. Другой способ: берут готовый раствор серебра в избытке азотной кислоты и приливают к нему спирт.

Декостиль подробно описывает свойства гремучего серебра. Оно взрывается от нагревания, удара, трения и от электрической искры, слабо растворяется в воде. От крепкой серной кислоты оно воспламеняется (слабая кислота, по-видимому, разлагает его). Соляная кислота (слабая и крепкая) быстро разлагает его с образованием хлористого серебра.

Азотная кислота при кипячении разлагает гремучее серебро, причем образуется азотнокислое серебро и азотнокислый аммоний (если кипячение продолжалось достаточно долго). Сероводород разлагает гремучее серебро, при этом аммиак и органическое вещество остаются в растворе. Едкий калий разлагает гремучее серебро с выделением аммиака. Наконец, гремучее серебро растворяется в аммиаке. При медленном испарении аммиака из маточного раствора выделяется гремучее серебро, сохраняя свои взрывчатые свойства. Декостиль отмечает, что гремучее серебро весьма ядовито.

Либих [90] рекомендовал следующий способ получения гремучего серебра. К 27 м. ч. 90%-ного спирта прибавить 1 м. ч. раствора серебра, 20 м. ч. азотной кислоты плотностью (1,36— 1,38) и нагреть до кипения, затем прилить еще 27 м. ч. спирта и охладить. Гремучее серебро, по Либиху, получается в виде довольно длинных кристаллов, имеющих исключительную чувствительность.

Либих при образовании гремучего серебра пробовал путем перемешивания затруднить образование крупных кристаллов и получал при этом тонкий мелкокристаллический порошок, с которым, по его словам, было удобнее работать.

По Нефу [99], 5 г серебра растворяют в 100 г азотной кислоты (плотностью 1,33) и теплый раствор вливают в 150 мл 90%-ного спирта; этот состав нагревают в течение 5—10 мин на водяной бане до начала реакции, которая затем протекает энергично без нагревания. При этом выделяется 6,5 г гремучего серебра в виде красивых иголок. Для получения гремучего серебра, по Велеру и Мартину [133], 5 г серебра растворяют в 155 г азотной кислоты (плотностью 1,3) и вливают в 150 мл 90%-ного спирта.

Гремучее серебро обычно характеризуют как одно из наиболее опасных в обращении взрывчатых веществ, особенно отмечается его исключительная чувствительность к удару и трению. По-видимому, это свойство гремучего серебра в значительной степени зависит от его кристаллической структуры.

Тейлор и Бэкстон [110] получали гремучее серебро в виде очень мелкого порошка и нашли, что в таком виде гремучее серебро значительно менее чувствительно к удару, чем гремучая ртуть, и взрывает при нагревании при более высокой температуре, чем последняя.

Тейлор и Бэкстон дают следующий рецепт получения гремучего серебра. Для растворения серебра на каждый его грамм брать 6 мл 66—70%-ной азотной кислоты. Чтобы удержать азотнокислое серебро в растворе, они рекомендуют к каждым 5 мл азотной

кислоты прибавлять по 1 мл воды, а затем на каждый грамм раствора приливать 15 мл 95% -ногоспирта. Серебро растворять в азотной кислоте на водяной бане, температура в конце растворения 90—95° С. Горячий раствор приливать к спирту, находящемуся в широкой склянке. Начальная температура смеси около 70° С.

Тепла, выделяющегося при реакции, достаточно, чтобы поддерживать надлежащую температуру реакции. Если реакция останавливается, то склянку погружают в горячую воду, если же реакция протекает очень бурно, то склянку охлаждают холодной водой. Осадок гремучего серебра отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат как гремучую ртуть. Гремучее серебро получается в виде мелких кристаллов. При правильно подобранных условиях реакция заканчивается в течение 15 мин. Скорость реакции зависит от пропорции воды, прибавленной к азотной кислоте, чтобы удержать в растворе азотносеребряную соль, а эта пропорция изменяется в зависимости от количества взятых ,для реакции веществ.

Минимальное количество воды прибавляют, когда берут 1—2 г серебра, при 30 г и более необходимо брать больше воды, чтобы реакция не была слишком бурной. Гремучее серебро получается в виде тонких бесцветных коллоидных агрегатов длиной до 0,2 мм и диаметром 0,01 мм. Оно очень мало растворяется в обычных растворителях, например:

в 100 г воды.................................... 0,016 г 10
в 100 г эфира .... 0,015 г
в 100 г 95%-ного спирта 0,010 г в 100 г
ацетона .... 0,012 г

Гремучее серебро негигроскопично, его бризантные свойства от влажности не изменяются.

Для определения влияния влажности на инициирующую способность гремучего серебра были проведены следующие опыты. В капсюльную гильзу № 8 запрессовывали 0,4 г тротила, а поверх него — навеску гремучего серебра с чашечкой. Гремучее серебро брали с избытком 0,16—0,2 г (для взрывания тротила достаточно 0,07 г). Капсюли испытывали методом песочной пробы как в обычном состоянии (сухие), так и после хранения над водой в течение 34 дней (увлажненные). Разница в весе раздробленного песка оказалась ничтожной.

Чувствительность к удару определяли на копре с грузом 500 г; для гремучей ртути высота падения груза была 127—130 мм, для гремучего серебра — 327 мм.

Что касается инициирующего действия, то фульминат серебра, как показали опыты, значительно превосходит гремучую ртуть. Для детонации 0,4 г тротила, запрессованного в капсюльную гильзу № 6, при испытании без чашечки требуется 0,14 г гремучего серебра или 0,35 г гремучей ртути, с чашечкой — соответственно 0,07 или 0,24 г.

При запрессовке под давлением 1200 кгс/см^2 гремучее серебро дает 100% детонации вторичного заряда.

Таким образом, инициирующая'способность гремучего серебра значительно выше, чем гремучей ртути. Температура вспышки

---

10 Растворимость гремучего серебра в 100 г воды в зависимости от. температуры характеризуется следующими данными: при 13° С равна 0,0075 г, при 30° С равна 0,1800 г, при 100° С равна 2,80 г.

фульмината серебра 235° С, плотность 4,09 кг/см^3 (по данным Велера и Вебера).

Теплота образования фульмината серебра при 18° С и постоянном давлении составляет 42,8 ккал/моль.

Гремучее серебро стойко при обыкновенной температуре. Тейлор и Бэкстон приводят данные некоего Петера, который исследовал лекционный препарат гремучего серебра, 37 лет хранившийся под водой в закрытой склянке, и нашел, что оно сильно взрывало от удара и нагревания и не обнаруживало признаков разложения, цвет его был немного буроватый. На свету гремучее серебро лишь темнеет с поверхности.

По опытам Тейлора и Бэкстона, при нагревании в течение 10 дней при 50° С гремучее серебро не теряло в массе и не разлагалось.

В 1837 г. Э. Дэви [52] в Ирландской Академии наук сделал интересное сообщение о свойствах полученного им нового гремучего серебра, которое способно взрывать в присутствии небольшого количества хлора и, таким образом, может служить индикатором на хлор. Его получают из гремучей ртути следующим образом. В склянку помещают некоторое количество (сухой или влажной) гремучей ртути, добавляют воды и цинковых опилок (по 2 г на каждый грамм гремучей ртути). Склянку закупоривают и взбалтывают, в растворе получается фульминат цинка. Жидкость отфильтровывают и осаждают азотнокислым серебром. Получается темный осадок, который и есть новое гремучее серебро. Осадок собирают на фильтре, промывают водой и сушат на открытом воздухе или при нагревании не выше 100° С.

Сравнение обыкновенного гремучего серебра с новым показало их различие. Новое гремучее серебро взрывается при 170—180° С, обыкновенное — при 225—235° С. Обыкновенное гремучее серебро несколько растворяется в кипящей воде, новое почти не растворяется в ней.

Обыкновенное и новое гремучее серебро различаются по отношению их к галогенам. Дэви нашел, что новое гремучее серебро взрывается в смеси с воздухом при содержании в нем 1% хлора, а также при действии брома. Что касается йода, то он не вызывает взрыва нового гремучего серебра.

По всей вероятности, способность гремучего серебра Дэви взрываться при действии хлора или брома зависит от присутствия в нем следов фульмината цинка.

1.7. ПОЛУЧЕНИЕ ГРЕМУЧЕЙ РТУТИ

Значение различных факторов в процессе получения гремучей ртути

Прежде чем перейти к описанию производства гремучей ртути, необходимо остановиться на обширных исследованиях, проведенных для выяснения значения различных факторов в процессе получения гремучей ртути: концентрации и относительного количества спирта и азотной кислоты, примесей меди и соляной кислоты, температуры реакции и др. Вначале, по степени важности, рассмотрим значение спирта в процессе получения гремучей ртути и возможность его замены другими веществами.

Этиловый спирт как исходный продукт для получения гремучей ртути. Еще в 1901 г.

Анжелико указал оригинальный способ получения гремучей кислоты из малоновой кислоты (см. с. 27). Практического значения этот путь получения фульминатов не имеет.

Дюма и Пелиго [55] для получения гремучего серебра пробовали заменить этиловый спирт древесным, но результат получился отрицательный. В 60-х годах прошлого столетия Шталь- шмидт [107а] повторил эту попытку. Он взял технический древесный спирт, перегнал его над прокаленной известью, смешал с раствором ртути в азотной кислоте и осторожно нагрел. Произошла энергичная реакция и выделилась гремучая ртуть. Несколько раз Шталыпмидт повторил опыты — результат был тот же.

Через несколько лет после появления работы Шталыпмидта было указано на присутствие в техническом древесном спирте диметилацеталя $CH_3CH\ (OCH_3)_2$. Шталыпмидт, применяя чистый метиловый спирт для приготовления гремучей ртути, получил отрицательные результаты.

Велер и Теодорович [134] повторили опыты Штальшмидта и показали, что диметилацеталь может быть использован в качестве исходного продукта для получения гремучей ртути. Аналогичные результаты дает и диэталацеталь $CH_3CH\ (OC_2H_5)_2$, при этом выход гремучей ртути более высокий.

Так как диметилацеталь при омылении образует метиловый спирт и альдегид, то при исключении метилового спирта как исходного продукта для получения гремучей ртути естественно было проверить возможность получения гремучей ртути из уксусного альдегида. С этой целью Велер и Теодорович при охлаждении льдом смешали уксусный альдегид с раствором ртути в концентрированной азотной кислоте, мгновенно произошла бурная реакция

и выделилась белая гремучая ртуть. То же получилось с мета- и паральдегидом.

Интересно отметить, что гремучая ртуть, полученная из спирта без введения добавок (меди, соляной кислоты и др.), обычно серая, тогда как полученная из альдегида — снежно-белая. Так как из указанных выше веществ паральдегид в чистом виде наиболее доступен, то с ним был поставлен опыт для выяснения оптимальных условий получения гремучей ртути. В результате многочисленных опытов Велер и Теодорович установили наиболее благоприятное соотношение исходных веществ, а именно: 2 г ртути, 17 г азотной кислоты (плотностью 1,4) и 12 г паральдегида. Выход гремучей ртути почти совпадает с теоретическим.

После этого Велер и Теодорович исследовали ряд других веществ в качестве исходных продуктов для получения гремучей ртути. Метиловый спирт, формальдегид и триоксиметилен не дают гремучей ртути, неудачными были опыты и с муравьиной кислотой. В дальнейшем ими были исследованы вещества с тремя и четырьмя атомами углерода: пропиловый, изопропиловый и алиловый спирты, пропиловый и изобутиловый альдегиды, ацетон, метил- этилкетон. Условия реакции были такие же, как и для спирта, но гремучей ртути получить не удалось. Ацетон, пропиловый и алиловый спирты применялись и в водном растворе, но безрезультатно. Такие продукты, как гликоль CH_2OH—CH_2OH, глиоксаль COH— COH, глиоксим HON = CH—CH = NOH, ацетонитрил CH_3CN не дают гремучей ртути.

Интересная работа Велера и Теодоровича вызвала дальнейшие исследования в этом направлении, из которых на первом месте следует поставить работы Лангханса.

Лангханс [86] пытался заменить чистый спирт, хотя бы частично, ацетоном. При опыте с чистым ацетоном в лабораторных условиях произошла энергичная реакция, при этом получалось вещество, не взрывающееся при нагревании (по-видимому, основная азотнокислая ртуть). Затем Лангханс проводил опыты и в заводских условиях, заменяя часть спирта ацетоном (он брал вместо 1500 мл 1200 мл 85%-ного спирта и 300 мл ацетона); происходила очень бурная реакция с выбрасыванием части вещества и было получено немного белой гремучей ртути не совсем хорошего качества. Лимонно-желтый маточный раствор содержал много ртути. Образование гремучей ртути шло только за счет спирта.

Так как по опытам Велера и Теодоровича уксусный альдегид оказался пригодным для получения гремучей ртути, то Лангхансу пришла мысль испробовать для этой цели другой альдегид — фурфурол

CH—CH

O H

HC C—C

\O/ \

Однако опыты показали, что фурфурол не годится: с чистым фурфуролом при прибавлении такого же количества раствора ртути в азотной кислоте, как при обычном производстве гремучей ртути, через полминуты-минуту начиналась весьма энергичная реакция, но в результате получалось невзрывающееся вещество. Если фурфурол разбавить равным количеством спирта, то реакция идет более спокойно, но результат также получается неудовлетворительный.

Лангханс провел опыты и с некоторыми другими органическими веществами. При получении гремучей ртути в обычных условиях образуются этилнитрат и этилнитрит. Поэтому возникла мысль, что их введение в реакционную среду благоприятно скажется на процессе получения гремучей ртути, однако опыты дали отрицательные результаты.

Уксусный и ацетоуксусный эфиры не реагируют с раствором ртути в азотной кислоте.

В результате многочисленных исследований приходится констатировать, что пока заменителем спирта может служить только уксусный альдегид. При его применении в качестве исходного продукта реакция получения гремучей ртути протекает с большой скоростью, чем со спиртом. Это может представлять интерес для разработки непрерывных методов получения гремучей ртути.

Необходимо также отметить, что уксусный альдегид можно получать из ацетилена по реакции Кучерова, таким образом, и с точки зрения экономики он может представлять интерес как исходный продукт для производства гремучей ртути.

Опыты по выяснению наивыгоднейшего соотношения между ртутью, азотной кислотой и спиртом очень сложны, так как на результат влияет ряд факторов (концентрация,температура, время и даже порядок операций). Изменение условий производства сказывается на качестве (например, появляется примесь металлической ртути) и на выходе гремучей ртути.

В России широкие исследования в этом направлении проводились на Охтинском и Шостенском заводах, а также А. А. Солониной, в Германии — Лангхансом.

Что касается влияния количества спирта, то его увеличение до известного предела при всех прочих равных условиях благоприятно сказывается на процессе изготовления гремучей ртути. При опытах найдено, что если вместо соотношения 1 : 10 (ртуть—спирт) брать 1 : 12, то выход гремучей ртути увеличивается. С увеличением количества спирта (при одной и той же его крепости) скорость реакции образования гремучей ртути снижается, а с его уменьшением — повышается.

Лангханс провел две серии опытов в лабораторных условиях со спиртом различной концентрации (при получении белой и серой гремучей ртути). Он брал по 20 мл спирта разной крепости, прибавлял туда по 15 мл раствора азотнокислой ртути и проводил операцию, как в заводских условиях. Образовавшиеся осадки промывали (без отмучивания), высушивали на воздухе, взвешивали и исследовали на содержание ртути и $Hg(ONC)_2$. Для опытов брали

96-, 94-, 72-, 60- и 48%-ный спирт. Температура спирта была 18,5—23° С, ртутного раствора 24—26° С.

Из полученных результатов Лангханс делает следующие выводы. Крепость спирта может изменяться в широких пределах — от 96 до 84% без заметного влияния на результат, но при понижении ее до 72—60% и в особенности до 48% усиливаются побочные процессы, при этом реакция начинается, когда температура значительно ниже чем в обычных условиях. Происходит взаимодействие между азотной кислотой и спиртом с образованием эфиров, реакция идет быстро с выделением бурых паров, выход же гремучей ртути уменьшается и качество ее ухудшается.

В работе Лангханса, к сожалению, нет определенного ответа на некоторые вопросы, очень важные для заводского производства гремучей ртути, например, какой спирт лучше брать 96- или 84%-ный, либо промежуточный между ними. Едва ли лабораторные опыты смогут дать ответ на этот вопрос. Лангханс, описывая производство гремучей ртути, не подвергает критике применение 85%-ного спирта, следовательно, по его мнению, спирт такой крепости приемлем.

Отмечая плохие результаты при применении 48- и 60%-ного спирта, Лангханс не указывает, улучшается ли процесс, если слабого спирта брать столько же, сколько крепкого. Весьма важно правильно выбрать наиболее рациональную крепость спирта, идущего для производства гремучей ртути, поэтому желательны более исчерпывающие данные.

Вопрос о степени чистоты спирта не новый. Еще в описании получения гремучей ртути на Шостенском заводе в 1850 г. [11] указывалось, что для получения гремучей ртути применялась смесь чистого этилового спирта с этиловым спиртом, отогнанным из конденсата.

Оландер [18] указывает, что было бы желательно употреблять спирт, совершенно свободный от сивушного масла, но так как такой спирт очень дорог, то приходится допускать некоторое количество сивушного масла.

И. М. Чельцов [24] в 1883 г. указал, что при получении гремучей ртути вместо обыкновенного чистого спирта можно брать смесь 4 л этилового спирта и 1 л так называемого альдегида. Последний представлял собой сложную смесь (спирт, уксусный альдегид, эфиры и т. п.) и получался из конденсата, собранного в приемнике при изготовлении гремучей ртути, при насыщении его гашеной известью с последующей перегонкой.

В дальнейшем будет рассмотрено использование маточного раствора и конденсата, получающихся при производстве гремучей ртути. Здесь же надлежит указать, что, учитывая исключительную важность безотказного действия гремучей ртути, вряд ли целесообразно без острой необходимости заменять для ее производства чистый спирт спиртом-сырцом.

Роль окислов азота в процессе получения гремучей ртути. Давно было

известно, что для получения гремучей ртути необходимо наличие в реакционной среде окислов азота. В 1923 г. Лангханс тщательно исследовал наблюдения ряда авторов относительно окислов азота.

Возникло предположение, что прибавка небольшого количества нитрита может понизить большой избыток азотной кислоты, необходимой при производстве гремучей ртути. Однако прибавка 20—30 мл 30%-ного раствора нитрита калия в реторту не изменила ни продолжительности реакции, ни выхода.

Более интересными оказались следующие опыты. Приготовив в обычных условиях раствор ртути в азотной кислоте, Лангханс хранил его 10 дней в открытом сосуде и раствор из темно-зеленого стал почти бесцветным. Затем он брал порции по 30 мл 96%-ного спирта и приливал в одни порции по 20 мл, в другие — по 40 мл раствора ртути в азотной кислоте. Приготовленные таким образом пробы были разбиты на две группы. Одну группу Лангханс хранил в закрытых сосудах при нормальной температуре, а к образцам другой прибавлял по 3 мл водного 30%-ного раствора нитрита калия. В образцах второй группы через 15 мин началась бурная реакция, закончившаяся выделением бурых паров и выпадением серой гремучей ртути. При повторении опыта получился тот же результат. Худший по качеству продукт получился при большем количестве ртутного раствора, выход же во всех случаях был одинаковый.

Образцы, не содержащие нитрита калия, в течение трех дней не дали признаков реакции, но потом в них стал выделяться кристаллический игольчатый невзрывчатый осадок.

Если руководствоваться схемой реакции получения гремучей ртути, предложенной Виландом, то окислы азота необходимы как нитрозирующий фактор при получении изонитрозосоединений.

• Влияние температурных условий. На образование гремучей ртути большое влияние оказывают температурные условия, в частности, начальная температура реагирующих веществ и температура помещения. Большие исследования в этом направлении провели А. А. Солонина в России и позднее Лангханс — в Германии.

Еще в первые годы работы в России гремучертутных мастерских было обращено внимание на значение температурных условий. Так, в «Артиллерийском журнале» при описании производства гремучей ртути в Шостенском капсюльном заведении (1850 г.) указывается, что раствор азотнокислой окиси ртути необходимо как можно точнее сочетать с температурой комнатного воздуха; слишком горячий — ускоряет все явления образования гремучей ртути и угрожает разрыву колб, а охлажденный — замедляет процесс до того, что он не достигает полного развития: от этого на дно колбы оседает белая соль, которая, по прошествии от 1/2 до 1 ч, хотя иногда и уничтожается, но гремучая ртуть получается худших качеств и в несколько меньшем количестве [11].

А. А. Солонина свои опыты проводил не только в лабораторных условиях, но и на Охтинском химическом заводе.

На основании результатов своих многочисленных опытов А. А. Солонина получил кривые, показывающие зависимость хода температуры от времени. При их анализе он сделал следующий вывод: температура сначала повышается до 57—58° С, затем опускается до 50—55° С, опять быстро повышается почти до 85° С, потом медленно поднимается до 90—95° С, и, наконец, медленно опускается до комнатной температуры. Получение первого максимума А. А. Солонина объясняет быстрым окислением спирта в альдегид; затем вследствие улетучивания альдегида температура падает. В дальнейшем образуются нитрозопроизводные альдегида, вследствие чего температура снова повышается.

Параллельно А. А. Солонина проводил опыты по получению гремучей ртути с применением паральдегида. Температурная кривая здесь имеет другой вид. Температура быстро повышается и затем медленно падает. Это как будто подтверждает мнение, что в обычном процессе получения гремучей ртути сначала образуется альдегид, а затем происходит дальнейшее его превращение.

На основании опытов с искусственным охлаждением колбы, в которой протекала реакция получения гремучей ртути, А. А. Солонина считает, что желательно иметь более высокую температуру в начале процесса образования гремучей ртути. Он рекомендует для ускорения реакции подогревать ртутный раствор и спирт до строго определенной температуры, что, по его мнению, важно для получения идентичных условий реакции и, следовательно, гремучей ртути с одинаковыми свойствами.

Сравнивая результаты лабораторных способов с заводскими, А. А. Солонина делает вывод, что в общем характер зависимости температуры от времени в них одинаков, только при заводском способе процесс продолжительнее и максимальная температура не поднимается выше 82—89° С.

Аналогичные работы проводились до 1909 г. и на Шостенском заводе. Весь процесс получения гремучей ртути здесь разбивали на три периода: первый с 25 до 50° С, второй с 50 до 78° С и третий с 78 до 90° С. Для исследования процесса реакцию останавливали:

1) в начале второго периода при 60° С, приливая избыток воды;

2) в начале третьего периода, когда появлялись бурые пары 11. Анализ гремучей ртути показал:

---

11 Тушение реакции при появлении бурых паров (см. ниже) часто проводилось вплоть до второй мировой войны на многих немецких заводах, открытие этого процесса обычно приписывают немецкому химику Лангхансу, написавшему **об** этом в 1923 г.

	Примесей, нерастворимых в аммиаке, %	Щавелевой кислоты, %
В первом периоде	8,75	0,17
Во втором периоде	0,23	0,19
В третьем периоде — без тушения .	1,33	8,9

Наблюдения на Шостенском заводе показали, что одновременно с образованием гремучей ртути при 59—60° С происходит восстановление азотнокислой ртути с выделением металлической ртути, в конце же второго периода выделившаяся металлическая ртуть растворяется в азотной кислоте, на что через 15 лет указал Лангханс, и в третьем периоде гремучая ртуть разлагается избытком азотной кислоты с образованием щавелевокислой ртути. В качестве вывода указывается на желательность прекращения реакции в начале выделения бурых паров приливанием воды, а также за счет сокращения времени до появления обильных белых паров подогреванием ртутного раствора или спирта.

А. А. Солонина не считает правильным предположение о появлении при реакции металлической ртути и ее исчезновения. По его мнению, при реакции образуется много уксусного альдегида, который в обычных условиях улетучивается вследствие низкой температуры кипения. Если же производится охлаждение тем или другим способом, то альдегид восстанавливает гремучую ртуть. Образовавшаяся металлическая ртуть уже не исчезает.

Еще в 1921 г. на Охтинском химическом заводе было отмечено вредное влияние высокой температуры (выше 83° С) на качество гремучей ртути. Например, при проведении опыта, когда колба специально для защиты от потери тепла находилась в ящике, укрытом войлоком и асбестом, температура повышалась до 93° С, при этом полученная гремучая ртуть содержала нерастворимые в аммиаке примеси (4,1%) и щавелевую кислоту (8,7%).

В опытах Лангханса [87], когда он тушил реакцию спиртом и водой (см. ниже), указанного явления не наблюдалось. Возможно, что в опытах на Охтинском заводе при постепенном охлаждении протекали побочные реакции, приводившие к указанному результату.

Лангханс изучил температурный режим для несколько иных условий получения гремучей ртути. В его опытах температура ртутного раствора и спирта была более высокой, чем в опытах Солонины (спирт 96%-ный, азотная кислота плотностью 1,40). Им найдено, что чем выше температура при смешивании, тем быстрее начинается реакция. В тех случаях, когда реакция сильно запаздывала, всегда происходило выделение металлической ртути или сильное загрязнение гремучей ртути.

З н а ч е н и е д о б а в о к. При изучении влияния различных факторов в процессе получения гремучей ртути необходимо выяснить значение добавок (меди, соляной кислоты и др.) при изготовлении белой гремучей ртути. Эти добавки применяются, по-видимому, очень давно. Лангханс указывает, что по одной немец

кой инструкции 1883 г. для получения белой гремучей ртути рекомендуется прибавлять к спирту соляную кислоту из расчета 16 мл кислоты на 50 л спирта 12.

А. А. Солонина изучал влияние добавок различных количеств меди и ее солей на качество гремучей ртути. Эти вещества добавляли к ртутному раствору или спирту. Опыты вели как в лабораторных, так и в заводских условиях.

Все образцы гремучей ртути как серые, так и белые исследовали под микроскопом на присутствие металлической ртути. Для лучшей проверки все образцы растирали с водой на золотой пластинке; кристаллы гремучей ртути различных образцов были разные. Анализ показал, что при прибавке только соляной кислоты получается гремучая ртуть хотя и белого цвета, но с большим содержанием щавелевой кислоты (до 5,16%), чем при употреблении полухлористой меди. А. А. Солонина делает вывод, что при получении белой гремучей ртути в составе добавок существенную роль играет анион хлора, а не катион, причем не имеет значения, прибавлять ли соляную кислоту к спирту или к ртутному раствору.

А. А. Солонина считает, что для получения белой гремучей ртути требуются хлористые соединения, а не медь. Прибавка только соляной кислоты менее выгодна, так как при этом, кроме того, что гремучая ртуть получается с большим содержанием щавелевой кислоты, ее кристаллы менее однородны и она быстро сереет. Примесь меди к соляной кислоте улучшает результаты. По мнению А. А. Солонины, удобнее всего применять полухлористую медь; ее прибавка к спирту в количестве 1—2 г на 50 г металлической ртути позволяет, по его словам, получить гремучую ртуть без металлической ртути, однородного строения и с кристаллами большой прочности. Работа Солонины показывает, что с увеличением количества соляной кислоты при всех прочих равных условиях повышается содержание щавелевой кислоты в гремучей ртути.

Аналогичные работы в 1923 г. проводил Лангханс [86]. Как и А. А. Солонина, он установил, что соляную кислоту можно прибавлять к спирту, к ртутному раствору в азотной кислоте перед загрузкой ртути или в конце ее, когда ртуть растворилась. Количество кислоты можно варьировать в больших пределах без заметного влияния на результаты.

По старым заводским немецким инструкциям (1883 г.) прибавляли 16 мл концентрированной соляной кислоты на 50 л спирта или 0,5 мл на реторту (на 1,5 л спирта). В дальнейшем количество соляной кислоты увеличили до 1 мл на реторту.

Лангханс, пытаясь подтвердить активную роль иона хлора в образовании белой гремучей ртути, провел ряд опытов с применением органических хлоропроизводных. Были взяты хлористоводородный гидроксиламин, трихлоруксусная кислота, хлороформ; только первый продукт, примененный в большом количестве, дал белую гремучую ртуть, остальные не оказали никакого действия на ход реакции.

---

12 Н. Радивановский [19] указывает, что обыкновенно гремучую ртуть получают в виде маленьких серо-желтых, иногда же беловатых кристаллов, что зависит от температуры, при которой ее приготовляли, и от чистоты употребляемых веществ. В немецких и французских источниках, относящихся к 1872— 1876 гг., также нет указаний о введении специальных добавок для получения белой гремучей ртути.

Интересные наблюдения относительно образования белой гремучей ртути приводит Данзи [51]. По его опытам, небольшая прибавка меди в раствор нитрата ртути в азотной кислоте при полном отсутствии соляной кислоты способствует образованию белой гремучей ртути. Он брал 25 г 95%-ного спирта и прибавлял к нему при 50° С раствор 2,5 г ртути в 25 г азотной кислоты (плотностью 1,4), в котором растворяли различное количество меди. Уже при 0,05 г меди образовалась белая гремучая ртуть. Выход ее (до содержания меди в азотнокислом растворе в количестве 0,7 г) был равен получавшемуся без такой прибавки.

При содержании меди 0,75 г выход гремучей ртути значительно уменьшался, однако он оставался постоянным до значительного увеличения количества меди. При 3,5 г меди получали белую гремучую ртуть с большим содержанием щавелевокислой меди. Результаты опытов приведены в табл. 1.18.

Таблица 1.18

Количество меди, г	Выход гремучей ртути, г	Цвет	Количество меди, г	В выход гремучей ртути, г	Цвет
–	3,05	Серый	0,75	2,60	–
0,05	3,00	Белый	0,80	2,55	–
0,50	3,03	»	2,00	2,70	–
0,65	3,06	–	3,50	3,40	Белый (смесь со щавелевокислой медью)
0,70	2,98	–			

В дальнейшем были проведены опыты, в которых медь заменяли другими металлами, близкими по относительной атомной массе меди. К азотнокислому раствору ртути прибавляли азотнокислые никель, цинк, кобальт; гремучая ртуть получалась не белой, а темной, с таким же выходом, как при реакции без прибавки.

По Данзи, белая гремучая ртуть получается, по-видимому, более чистой, чем обычная серая 13.

13 Для наиболее ответственных капсюльных изделий обычно применяют белую гремучую ртуть, так как в ней легче обнаружить посторонние примеси.

Весьма существенным моментом в производстве гремучей ртути является количество воды, применяемой для промывки и хранения во влажном состоянии гремучей ртути.

Ввиду высокой реакционной способности гремучей ртути для ее производства и особенно хранения лучше применять воду с минимальным содержанием солей. Здесь уместно *сослаться на работу.* выполненную в США в арсенале Пикатини [73]. В конце первой мировой войны на многих американских заводах осталось неиспользованным значительное количество гремучей ртути. Необходимо было проверить допустимые сроки хранения ее под водой. Для этого были проведены опыты по длительному хранению гремучей ртути в условиях, принятых на заводах. Гремучую ртуть помещали в плотный холщовый мешок, который подвешивался в центре бочонка, и окружали песком, пропитанным водой. Для опытов была взята гремучая ртуть, изготовленная в 1918 г. и ее хранили с 1921 по 1926 гг. в разной воде: дистиллированной, морской, богатой углекислыми солями или сульфатами. Ежегодно гремучую ртуть анализировали на содержание фульмината, а также испытывали подрывом 1 г (методом песочной пробы).

Полученные данные показали, что в дистиллированной воде гремучая ртуть изменяется очень медленно, а морская вода быстро разлагает ее. Вода, богатая карбонатами, действует на нее слабее, сульфатная — приблизительно как дистиллированная. Аналогично изменяется и бризантность (фугасность) гремучей ртути.

Для оценки качества гремучей ртути большое значение имеет ее сыпучесть, так как навеска гремучей ртути для снаряжения капсюльных изделий производится при помощи отмеривания в специальных мерках (по объему). Плохая сыпучесть затрудняет отмеривание ртути на насыпных приборах, приводит к неравномерности по объему и массе отдельных ее навесок, что заставляет иногда снаряжательные цехи возвращать гремучую ртуть цеху-изготовителю для исправления.

Сыпучесть гремучей ртути зависит от условий ее получения и промывки. В первую очередь на нее влияет температура раствора азотнокислой ртути и спирта во время их заливки в реакционные колбы, частота исходных материалов и условия охлаждения маточного раствора.

Для получения однородной сыпучей гремучей ртути надо строго соблюдать предусмотренный технологическим процессом режим работы.

Гремучая ртуть, полученная в виде неравномерных и сросшихся кристаллов в результате нарушения режима реакции и плохо отмытая от маточного раствора, будет обладать плохой сыпучестью. Большое влияние на сыпучесть оказывает сушка. Плохая сушка может привести к тому, что и хорошая сырая гремучая ртуть, содержащая влагу в допускаемых пределах, после сушки будет обладать плохой сыпучестью.

Заводские способы получения гремучей ртути

Обычно гремучую ртуть получают приливанием раствора азотнокислой ртути в азотной кислоте к спирту. Существует много рецептов получения гремучей ртути этим способом. Разница между ними заключается в различных соотношениях масс между ртутью, азотной кислотой и спиртом, в концентрации азотной кислоты и,

наконец, в некоторых добавках для получения специальных сортов гремучей ртути.

На 1 м. ч. металлической ртути берут от 9 до 12 м. ч. азотной кислоты (плотностью 1,36—1,40) и 8—12 м. ч. 85—96%-ного спирта. Если подсчитать, сколько теоретически нужно вливать спирта и азотной кислоты для получения одной молекулы гремучей ртути, исходя из того, что весь углерод спирта и весь азот азотной кислоты полностью используются для этой цели, то оказывается, что на 1 м. ч. ртути требуется 0,48 м. ч. 96%-ного спирта и 1,37 м. ч. азотной кислоты (плотностью 1,40). Разница между этими и принятыми на практике количествами огромна.

В производстве отличают серую и белую (иногда полубелую) гремучую ртуть. Для получения белой гремучей ртути к ртутному раствору или к спирту прибавляют небольшое количество соляной кислоты, медь или полухлористую медь. При заводском получении гремучей ртути из-за трудностей управления процессом (например, невозможности применять механическое перемешивание) для реакции за один прием берут обычно не больше 500—1000 г ртути. В отношении техники безопасности мастерские по приготовлению сырой гремучей ртути относятся к числу огнеопасных (работы ведутся с продуктами, способными гореть без доетупа воздуха, возможное загорание продукта может угрожать воспламенением соседних зданий); мастерские для сушки гремучей ртути относятся к числу взрывоопасных.

При работе в гремучертутных мастерских всегда необходимо учитывать физиологическое действие паров металлической и гремучей ртути. Симптомы отравления ими одинаковые — раздражение слизистых оболочек носа, гортани и глаз, раздражение кожи, головная боль, потеря обонятельной способности. Дальнейшее развитие отравления ведет к воспалению слизистой оболочки рта, быстрому разрушению зубов, ухудшению работы желудка, появлению боли в суставах и поражению нервной системы.

Работающим в мастерских строжайше необходимо соблюдать условия производственной и личной гигиены.

Первые заводы по производству гремучей ртути появились во Франции в 1816 г. В 30-х годах, несмотря на многочисленные несчастные случаи производство гремучей ртути во Франции достигло больших размеров. В 1835 г. Жевело и связанные с ним фабриканты выпустили 800 млн. капсюлей-воспламенителей (из них 400 млн. ушло за границу). Французами был основан завод в Праге, выпускавший до 40 млн. капсюлей-воспламенителей в год, которые несколько отличались по составу от французских.

До 1836 г. гремучую ртуть изготовляли в открытых сосудах следующим образом [47]. В большой стеклянный баллон помещали 880 г ртути и 11,7 кг возможно чистой азотной кислоты. Ртуть растворяли при легком подогревании. Когда растворение заканчивалось, в баллон постепенно приливали 8—10 л спирта, причем жидкость иногда подогревали для возбуждения реакции. Помещение, где происходила операция, наполнялось удушливыми парами летучих продуктов реакции (окислы азота, пары ртути, эфиры азотной кислоты и т. п.), от которых сильно страдали рабочие и отравлялась окружающая местность.

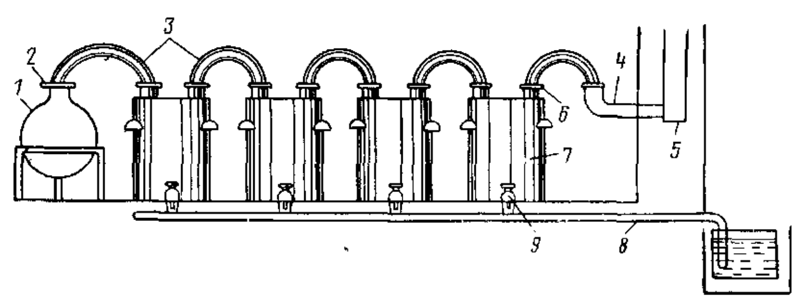


Рис. 1.9. Установка Шанделона для получения гремучей ртути:
1 — стеклянные баллоны; 2 – деревянная обойма; 3 — керамические трубы;
4 — керамический трубопровод; 5 — отводная труба; 6 — горловины; 7 — приемники;
8 — каменный трубопровод; 9 — керамические краны

После окончания реакции спустя некоторое время содержимое баллона выливали в чашку, где гремучую ртуть отделяли от маточного раствора и помещали в небольшие матерчатые мешочки (в стеклянных воронках) для стекания. Потом ее промывали дистиллированной водой. По заводским данным, при указанной загрузке получали от 940 до 1000 г гремучей ртути.

На заводе Белло в Праге на 650 г ртути брали 7850 г азотной кислоты и 8 л спирта.

Большое количество несчастных случаев при производстве гремучей ртути вызвало появление ряда законов по урегулированию этого производства (устройство помещения, расстояние от жилья, от дорог, устройство громоотвода, внутренний распорядок при работе и пр.).

Шавалье, посещая заводы в качестве члена санитарной комиссии (член Медицинской академии), обратил внимание на огромное количество вредных паров, выделяющихся при производстве гремучей ртути, и пришел к мысли о необходимости сгущать эти пары на специальной установке. Благодаря его энергии и настойчивости такая установка была построена на одном из заводов Франции и нашла применение на всех заводах подобного рода [18].

Эта установка оказалась, однако, несовершенной и вскоре была заменена новой, предложенной Шанделоном [46]. Его установка (рис. 1.9) состояла из стеклянных баллонов *1 (на* специальных

подставках) емкостью по 40 л, в которых получалась гремучая ртуть. Горло баллона шлифовано и имеет плотно надетую деревянную обойму *2,* покрытую свинцом. Благодаря имеющейся на ней выемке возможно создать гидравлический запор для керамических труб 3, поддерживаемых железными штангами, укрепленными на полу помещения, и соединяющих керамические приемники (конденсаторы) 7 емкостью по 90 л с керамическими кранами *9,* через которые конденсат спускается в трубопровод *4.* Вверху приемников имеются горловины *6,* в которые вставляются гидравлические запоры для труб *3.* Керамический трубопровод *4* с гидравлическим запором, проходящий через стену помещения, выводит несконденсировавшиеся пары в отводную трубу 5. В полу помещения имеется каменный трубопровод *8,* по которому жидкость, выпущенная из приемников, поступает для дальнейшей переработки в резурвуар (вне здания).

По Шанделону, гремучая ртуть попеременно производится в одном из двух баллонов. Вначале наливают воду в гидравлические запоры, снимают трубу 3' и вливают в баллон 4,2 л 96%-ного спирта. Затем при нагревании растворяют 367 г ртути в 8110 г азотной кислоты (плотностью 1,383). Когда ртуть растворится и раствор охладится до 80° С, его при помощи воронки с длинной трубкой вливают в баллон со спиртом. После этого ставят на место трубу 3 и наливают воду в гидравлические запоры (другое отверстие на приемнике прикрыто стеклянным колпаком с гидравлическим запором); через непродолжительное время начинается реакция. Рабочий, наблюдающий за аппаратурой, периодически приливает в гидравлические запоры свежую холодную воду (для замены нагретой), которая стекает внутрь приемников и охлаждает их. Когда процесс заканчивается, трубу 3 снимают, открытое отверстие на приемнике закрывают стеклянным колпаком и процесс повторяют с другим баллоном. Образовавшуюся гремучую ртуть извлекают из баллонов, отделяют от маточного раствора и промывают.

При указанной выше загрузке получают 450 г сухой гремучей ртути (около 122%) и 3,5 л конденсата.

В России производство гремучей ртути впервые было организовано на Охтинском капсюльном заводе (заведении). По «Энциклопедии военных и морских наук» [27] и «Военной энциклопедии» [7] открытие Охтинского капсюльного заведения относится к 1845 г., там же указывается, что в 1848 г. на Охтинском заводе началось производство гремучей ртути. В «Артиллерийском журнале» за 1862 г. [12] помещен «Исторический очерк Шостенского капсюльного заведения», в котором основание Охтинского заведения отнесено к 1843 г.

Нам представляется, что наиболее достоверной датой основания Охтинского капсюльного завода является 1843 г. Шостенский же завод, к проектированию *которого приступили в июне* 1845 г. был пущен в эксплуатацию в феврале 1848 г., где производ

ство гремучей ртути началось с момента пуска завода, т. е. с 1848 г.

К началу проектирования Шостенского завода в 1845 г. на Охтинском заводе уже производили гремучую ртуть. Таким образом, можно полагать, что начало ее производства в России следует отнести к 1843 г.

В «Артиллерийском журнале» за 1850 г. помещена статья прапорщика Иванова лабораторной роты № 4 [11], в которой

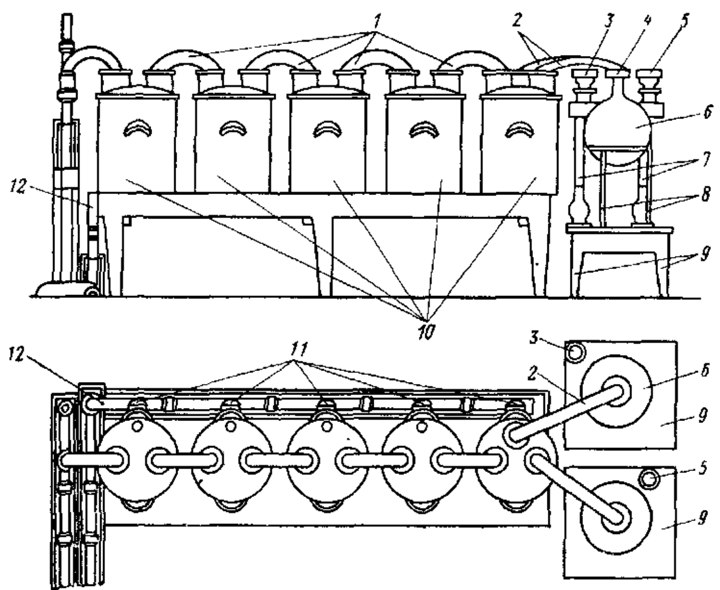


Рис. 1.10. Схема производства гремучей ртути на Шостенском заводе в 1850 г.:
1, 2, 12 — трубы; *3,4, 5* — насадки; *6* — *колбы;* *7* — столбики; *8* — треножки; *9* — скамейки; *10* — кувшины; *11* — краны

автор детально описывает способ изготовления гремучей ртути в Шостенском капсюльном заведении. 368 г металлической ртути и 4100 г азотной кислоты (плотностью 1,36) вливали в стеклянную сферическую колбу с длинным горлом вместимостью 6,15 л и ставили «в песчаную баню химической печки». Автор статьи подробно и четко характеризует происходящую при этом химическую реакцию. Процесс получения азотнокислой ртути занимал от 2 до 3 ч, охлаждение раствора—от 10 до 30 мин. Температура реакции зависела от температуры помещения: при комнатной температуре воздуха от 2 до 5° (по Реомюру) раствор азотнокислой ртути должен был иметь температуру не более 80°, при 7-И2°— не более 75°, при 14н-16° — не более 70°, при 17-22°— от 60 до 51°.

Раствор азотнокислой ртути со спиртом смешивали в стеклянных колбах *6* (рис. 1.10) емкостью до 50 л на железных треножках ***8,*** прикрепленных к скамейкам Р. На горло каждой колбы надевали свинцовую насадку *4,* в которую наливали дистиллированную воду. Колбы между собой и с глиняными кувшинами *10* были соединены изогнутыми трубами 1 и 2, концы которых погружали в воду. Когда установка не работала, свободные концы труб *2* опускали в свинцовые насадки 3 и 5 с водой, укрепленные в верху столбиков 7 на скамейках *9.*

В каждую колбу *6* вливали 4250 мл 80%-ного спирта и приготовленный раствор азотнокислой ртути. Раствор вливали медленно через стеклянную воронку с длинной шейкой. После этого горло колбы *6* накрывали глиняной трубой *2*. Всего в помещении мастерской было восемь реакционных колб, раствор вливали в четыре колбы (через одну). В другие четыре колбы его приливали тогда, когда в первых оканчивался процесс.

Процесс получения гремучей ртути продолжался от 1 до 1,5 ч. По окончании процесса и охлаждения колбы ее снимали с треножки, относили в особое помещение (покой), где устанавливали в гнезда скамейки, находящейся под колпаком, и оставляли для окончательного охлаждения на 0,5—1 ч. Затем в колбу наливали воду и осторожно ее встряхивали. Вода, смешиваясь с жидкостью, оставшейся поверх гремучей ртути, протекала сквозь гремучую ртуть и поглощала остальную часть азотистой кислоты. После того как гремучая ртуть оседала на дно колбы, жидкость сливали в фаянсовую чашку, снова прополаскивали гремучую ртуть водой, взбалтывали и выливали в другую чашу, а колбу тщательно вымывали. В чаше гремучую ртуть некоторое время перемешивали роговой ложкой, после осаждения ртути на дно чаши воду сливали в стеклянную банку. Промывку продолжали до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка не изменила своего цвета.

Для промывки одной партии гремучей ртути употребляли до 8,5 л дистиллированной воды. Готовую гремучую ртуть перекладывали в стеклянные банки со свинцовыми крышками до 2,25 кг в каждую, заливали водой и хранили в пороховом погребе.

В среднем за одну операцию получали (с колбы) около 560 г гремучей ртути, содержащей до 12,5% воды (130—133 кг воды на 100 кг ртути, что составляет около 90% теоретического количества).

Технологический процесс получения гремучей ртути неоднократно менялся. По Оландеру [18], для приготовления раствора азотнокислой ртути употребляли колбы 1 с плоским дном и длинным горлом (рис. 1.11). В такую колбу загружали 410 г ртути и при помощи воронки *2* 4510 г азотной кислоты (плотностью 1,383). Кислоту отмеривали при помощи стеклянных кувшинов 3. Реакция получения азотнокислой ртути заканчивалась-через полчаса. За один прием заливали около 30 колб. Работы вели на воздухе под открытым со всех сторон навесом.

Когда раствор азотнокислой ртути достаточно охлаждался, его смешивали со спиртом крепостью 91° (по Траллесу) в количестве 5400 мл и кувшинами вливали в шарообразные стеклянные колбы *4* емкостью около 50 л, помещенные под навесом на железных треногах, обвитых сукном или войлоком. Земля вокруг колб была густо усыпана древесной корой. После этого в колбы наливали раствор азотнокислой ртути. Реакция продолжалась около 45—50 мин при максимальной температуре около 80—90° С. Колбы охлаждали, после чего промывали гремучую ртуть сначала в колбах несколько раз водой, сливая воду в специальные охладители *8*, затем гремучую ртуть помещали в глиняные, хорошо гла-

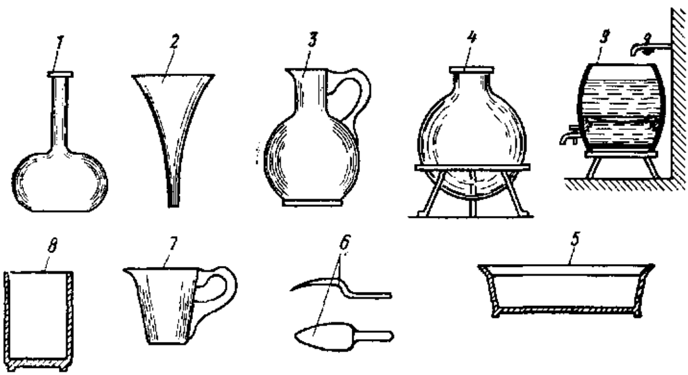


Рис. 1.11. Приспособления для производства гремучей ртути, применявшиеся на Охтинском заводе в 1873 г.:
1, *4* — колбы; *2* — воронка; *3* — кувшины; 5 — чашка; *6* — нож; 7 — кружка; *8* — охладитель; *9* — сосуд

зурованные чашки *5*, глубиной 15—17,5 см и диаметром 55 см. В чашке ртуть обливали водой и слегка встряхивали, при этом более легкая щавелевокислая ртуть понемногу поднималась вверх и собиралась в виде белой пленки, которая при осторожном сливании уходила вместе с водой.

В чашках гремучую ртуть перемешивали роговыми загнутыми ножами *6*. Воду для промывания фильтровали в сосуде *9*. Кроме того, при промывке употребляли стеклянные кружки 7 емкостью около 2 л. Гремучую ртуть в чашках промывали в специальном помещении с земляным или асфальтовым полом. Пол и стены, на которых производилась работа, постоянно поливали водой. Рабочий наливал в чашку воду и перемешивал массу роговым ножом и руками (в гуттаперчевых перчатках), затем давал воде отстояться, встряхивая чашку. Воду меняли от 15 до 18 раз, пока лакмусовая бумажка не переставала показывать кислой реакции. Когда гремучая ртуть была достаточно промыта, из нее удаляли воду: рабочий тряс чашку, поколачивая ею о стол; масса уплотнялась, вода выступала наверх и сливалась. Когда воды более не выделялось, гремучую ртуть выкладывали в банки и передавали на хранение в склад. Все промывные воды сливали в специальные охладители.

Оландер указывает, что на заводе в день перерабатывали 98,3 кг ртути, выход ртути на одну операцию составлял 572 г. Всего за день получали 131 кг гремучей ртути.

Технологический процесс получения гремучей ртути

Для приготовления гремучей ртути требуются следующие основные исходные продукты: азотная кислота, этиловый спирт, ртуть, медь и соляная кислота.

Технологический процесс получения гремучей ртути [5] состоит из следующих основных операций:

1) получения раствора азотнокислой ртути в азотной кислоте;
2) получения сырой гремучей ртути;
3) промывки и очистки гремучей ртути;
4) сушки и сортировки гремучей ртути.

Получение раствора азотнокислой ртути в азотной кислоте

На завод азотная кислота обычно поступает с содержанием моногидрата от 92 до 98% вместо 59—61,8% , требующегося для производства гремучей ртути. Для получения азотной кислоты требуемой концентрации ее разбавляют водой в специальном смесителе, снабженном барботером для перемешивания кислоты сжатым воздухом и змеевиком для подогрева кислоты в зимнее время.

При удовлетворительных результатах анализа разбавленная азотная кислота перекачивается в расходный бак, откуда направляется в мерники.

Азотную кислоту обычно подготовляют в особом помещении с отдельным выходом наружу. Помещение должно иметь общую приточно-вытяжную вентиляцию и местный отсос в виде зонта над смесителем. Все операции приготовления азотной кислоты надлежащей концентрации должны производиться при включенной вентиляции.

Металлическая ртуть доставляется в мастерскую обычно в железных баллонах вместимостью до 30—35 кг. Баллоны закрываются винтовыми металлическими пробками. Металлическую ртуть очищают от примесей (окалины от баллонов, окиси ртути, амальгамы металлов и др.) путем фильтрации. Для этого применяют стальную трубку с воронкой из нержавеющей стали или винипласта и замшевым или байковым фильтром в нижней части. В случае надобности ртуть дополнительно очищают пропусканием через вертикальный пластмассовый цилиндр с 8—12%-ной азотной кислотой. После очистки ртуть при помощи подъемного приспособления загружают в мерник, откуда ее отмеривают в лакированные картонные или пластмассовые коробочки.

Как уже указывалось, работа с ртутью требует соблюдения определенных санитарно-гигиенических условий. В помещении, где находятся открытые сосуды с металлической ртутью или где

разлита ртуть, в зависимости от температуры помещения, содержится определенное количество паров ртути:

Температура, °С.................................... 20 30 40 50 100
Концентрация ртути, мг/л . . 0,0152 0,0339 0,1 0,35 3,26 Давление паров ртути, мм . . 0,0013 0,0029 0,006 0,03 0,28

Для здоровья опасны пары ртути в количестве около 0,001 г на 1 л воздуха.

Ртуть следует хранить в закрытых сосудах, при работе не прикасаться к ртути голыми руками, работать в тонких резиновых перчатках. Дыхательные органы необходимо защищать ватной повязкой или специальным противогазом.

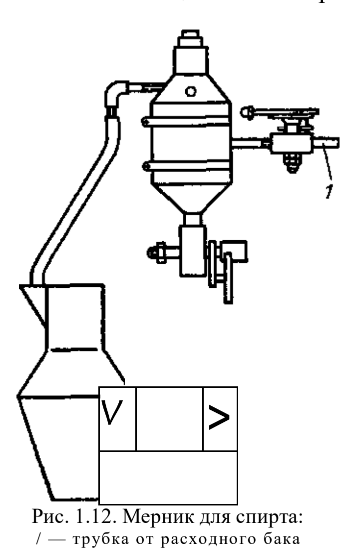


Рис. 1.12. Мерник для спирта:
/ — трубка от расходного бака

Медь поступает в мастерскую обычно в виде отходов гильзового производства, часто применяют крас- номедную ленту. Нарезанную небольшими кусочками медную ленту или медные колпачки перед пуском в производство обязательно подвергают химической очистке (травлению) обработкой 15—30%-ным раствором азотной кислоты с последующей тщательной промывкой в проточной воде. Некоторые заводы перед обработкой меди азотной кислотой предварительно ее обезжиривают в бензине и растворе щелочи.

Соляную кислоту, обычно 20— 30%-ную (техническую), применяемую как добавку для получения белой гремучей ртути, отмеривают специальным черпаком из пластмассы или нержавеющей стали.

На заводах применяется этиловый спирт (спирт-ректификат) концентрацией не ниже 95—96%. Этиловый спирт хранится в расходном баке — железном сосуде, снабженном трубопроводом для заливки спирта, змеевиком для подогрева спирта паром, мерным стеклом со шкалой и штуцером, ведущим к мернику для отмеривания спирта (рис. 1.12). Из мерника спирт сливается через шелковую сетку в специальной кувшин из нержавеющей стали или оцинкованного железа.

При приготовлении раствора азотнокислой ртути во время взаимодействия металлической ртути с азотной кислотой происходит следующая реакция:

$$3Hg + 8HN0_3 \longrightarrow 3Hg(N0_3)_2$$

$$4H_20 + 2NO + 65 \text{ ккал},$$

образующаяся азотнокислая ртуть растворяется в воде и азотной кислоте.

Раствор азотнокислой ртути приготавливается в стеклянных конических колбах емкостью около 6 л, установленных в ванну с водой (рис. 1.13). Ванна представляет собой обычный вытяжной шкаф, выложенный листовым свинцом и содержащий резервуар с водой, обогреваемой проложенным в нем паропроводом. Сверху накладывают деревянную решетку, на которую устанавливают колбы. Плоское дно колбы увеличивает поверхность соприкосновения ртути с азотной кислотой и тем самым ускоряет процесс

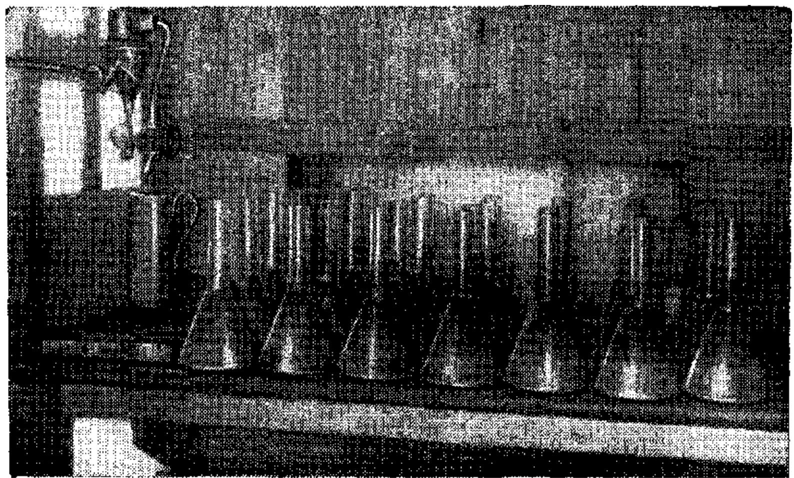


Рис. 1.13. Конические колбы для получения азотнокислой ртути

взаимодействия. Длинное горло колбы удобно для заливки раствора в спирт, а также затрудняет выход окислов азота, необходимых для последующей реакции со спиртом (см. схему Виланда, с. 30). Отмеренные и взвешенные исходные продукты загружаются в колбы в следующем порядке:

1) из лакированных картонных коробок осторожно заливают 500 г металлической ртути:

8) из коробки засыпают 5 г красной меди;

3) из черпака заливают 4 мл соляной кислоты;

4) через алюминиевую воронку с натянутой марлей заливают 4500 г отмеренной азотной кислоты.

После загрузки всех исходных продуктов колбу встряхивают и устанавливают на решетку в ванне с водой. Обычно за одну операцию загружают 16—18 и более колб (количество колб зависит о"т\ производственной программы). Содержимое колб подогревают в ванне паром до температуры 34—45° С. Для сохранения окислов азота колбы закрывают стеклянными пластинками (на некоторых заводах применяют пластинки из пластмассы).

Для контроля за температурой в одну из колб с раствором помещают термометр. Процесс длится 1,5—2 ч, после чего раствор охлаждают до 25—35° С (напуская холодную воду в ванну). Раствор азотнокислой ртути не допускается хранить свыше двух суток (из-за потери окислов азота). При проведении описанной операции необходимо обращать особое внимание на точность отмеривания и отвешивания всех исходных продуктов.

Получение сырой гремучей ртути

Сырую гремучую ртуть вырабатывают в помещении, оборудованном эжекторной вентиляционной установкой, изготовленной из нержавеющей стали.

Гремучую ртуть получают в стеклянных шарообразных колбах—баллонах (рис. 1.14) емкостью по 75—80 л с горловиной

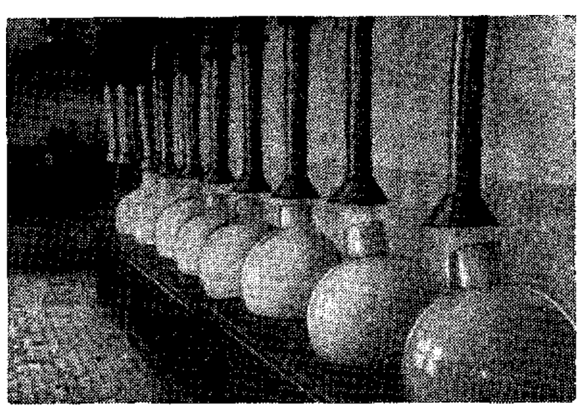


Рис. 1.14. Часть реакционного отделения получения гремучей ртути•

диаметром около 10 см. Баллоны размещены в гнездах деревянной подставки в один ряд в количестве, соответствующем количеству плоскодонных колб для получения раствора азотнокислой ртути.

Гнезда в подставке обиты резиной или линолеумом (по сукну или войлоку). Расстояние между колбами 0,2—0,3 м. Над каждой колбой имеется отвод от вытяжной вентиляции, степень вытяжки регулируется специальными вытяжными козырьками. В баллоны наливают 4500 г спирта (температура 25—30° С). После заливки спирта и проверки его температуры приносят (по одной) конические колбы с раствором азотнокислой ртути и поочередно с осторожностью переливают его в реакционные колбы (баллоны), начиная с первой колбы, залитой спиртом. После загрузки колб козырьки вытяжной вентиляции опускают и закрепляют крючками.

Для наблюдения за температурой в одну Шарообразную колбу (илй несколько колб) вставляют термометр, показания которого через каждые 5—10 мин заносят в журнал.

Через 5—10 мин после загрузки колб температура достигает 50—60° С. Затем сначала слабо, потом сильнее выделяются белые пары (этилнитрит, этилнитрат, ацетальдегид, углекислый газ), температура достигает 77—85° С. На дно стеклянных баллонов выпадают кристаллы гремучей ртути. Все это происходит в течение 30—50 мин, после чего температура медленно падает до 70—65° С в продолжение 20 мин.

Операция приготовления гремучей ртути требует безусловного соблюдения рецептуры и режима работы.

Промывка и очистка гремучей ртути

Гремучую ртуть и маточные растворы сливают на специальных сливных столах, установленных в реакционных отделениях. Сливной стол — это деревянная площадка, прикрепленная на кронштейнах к стене и обшитая сверху листовой резиной (рис. 1.15). В центре стола имеется отверстие для свободного прохода горловины шарообразной колбы (баллона). К столу проведена вода из напорного бака. Под сливным столом устанавливают деревянный или винипластовый конусообразный сосуд с ложным деревянным дном, на дно и края сосуда помещают фильтр из плотной хлопчатобумажной ткани или хлорвинилового полотна. В нижней части сосуда имеется штуцер с резиновым шлангом, через который маточный раствор и промывные воды, проходящие через фильтр, стекают в ловушку, расположенную в подвальном помещении. В ловушке вода отстаивается, а остатки гремучей ртути осаждаются на ее дне (см. с. 123). На один фильтр собирают не более 6 кг гремучей ртути.

Для удаления вредных газообразных продуктов под сливными столами имеются отводы вытяжной вентиляции.

Гремучую ртуть промывают для отмывки кислот и других растворимых примесей. На одних заводах ограничиваются промывкой на сливном столе, на других проводится дополнительная промывка в деревянных конусных сосудах (кадках) с ложным дном. Промывка длится 30 мин (до нейтральной реакции промывных вод) и производится дистиллированной водой или фильтрованным конденсатом.

Рис. 1.15. Сливной стол:
/ — бак для воды; 2 — стол; 3 — сосуд

Промытую гремучую ртуть вместе с салфеткой-фильтратом извлекают из сосуда и переносят в фарфоровую чашку с водой, из которой роговым совком порциями по 300—400 г ее передают на механическую просейку. Просеянная влажная гремучая ртуть поступает в специальные мешки и дальше направляется в погребок хранения.

Погребок хранения сырой гремучей ртути с трех сторон обнесен земляным валом. В нем имеется пароводяное отопление и наружное рефлекторное освещение через окна. Пол покрыт листовой резиной или линолеумом. Гремучая ртуть хранится в эмалированных ваннах под водой в мешках из плотной хлопчатобумажной отбеленной ткани или льняного полотна по 6—8 кг в каждом мешке. Слой воды над гремучей ртутью должен быть не менее 5 см. Для заливки ванн применяют профильтрованный конденсат пара.

Сушка и сортировка гремучей ртути

Гремучую ртуть сушат в вакуумсушильных аппаратах, установленных в отдельном обвалованном здании. Для ускорения сушки гремучую ртуть предварительно обезвоживают на вакуум- фильтре, установленном в отдельной кабине. Вакуум-фильтр — деревянный сосуд (кадка), снабженный двумя штуцерами и ложным дном в виде съемной металлической решетки, установленной внутри сосуда на специальных выступах. Средняя часть штуцера соединена с вакуум-линией, нижняя часть предназначена для спуска воды. На ложное дно в 1—2 ряда расстилают хлопчатобумажную ткань.

Для обезвоживания гремучую ртуть роговым или из органического стекла совочком выкладывают на подготовленный фильтр, где ее разравнивают и уплотняют резиновым бруском. Чтобы предохранить верхний слой гремучей ртути от подсыхания при отсосе, ее покрывают фильтрующим материалом и еще слоем влажной хлопчатобумажной ткани. Вакуум-отсос продолжается 15—20 мин при разрежении 240—300 мм рт. ст. Вода сливается через спусковой штуцер в специальное ведро и поступает в помещение утилизации отходов. Остаточное содержание влаги в гремучей ртути получается 5—10%.

Обезвоженную гремучую ртуть снимают с вакуум-фильтра вместе с фильтрующим материалом и передают на раскладку для сушки. Работа с обезвоженной гремучей ртутью становится опаснее, поэтому все операции с ней должны проводиться более осторожно и аккуратно.

Вакуум-сушильные аппараты, применяемые для сушки гремучей ртути (и других инициирующих ВВ), представляют собой горизонтальные клепаные цилиндры с двумя крышками (рис. 1.16). Одна из крышек укреплена на петлях и плотно закрывается рычагами с уплотнением из резиновой прокладки, другая крышка, тоже с резиновой прокладкой, укреплена на пружинах и является вышибной (на случай взрыва в аппарате во время сушки); вы- шибной крышкой вакуум-сушильный аппарат устанавливают к вышибному окну кабины. Внутри аппарата размещены одна под другой три или четыре полые плиты, соединенные трубопроводами с паровой и водяной линиями.

Вакуум-сушильный аппарат соединен с вакуум-насосом, который приводится в движение от электродвигателя. Управление процессом

сушки обычно сосредоточивается в машинном отделении. Контрольные приборы устанавливают также в машинном

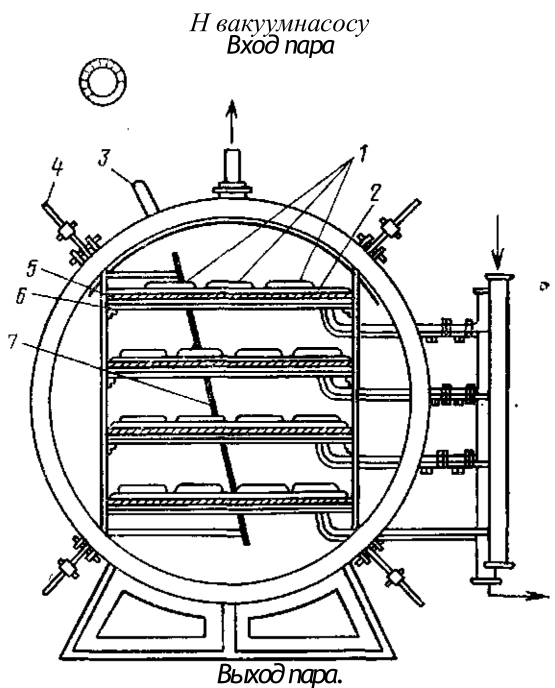
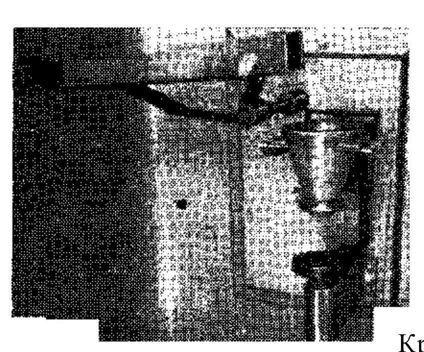


Рис. 1.16. Схема вакуум-аппарата системы «Пассбург»:
1 — подлоточники с лотками для гремучей ртути; 2 —картонные подставки; 3 — вход воздуха; 4 — задрайка; 5 — слой асбеста; 6 — плита; 7 — жидкостный термометр

отделении или перед входом в кабину. Поверхность плит вакуум-сушильного аппарата предварительно покрывают листовым асбестом и сверху двусторонней клеенкой.

Гремучую ртуть совком из пластмассы или резины раскладывают на латунные покрытые лаком лотки в количестве 300—500 г на каждый лоток. На некоторых заводах применяют папковые лотки со вложенной в них двусторонней клеенкой. На лотках гремучую ртуть разравнивают резиновой гребенкой или резиновой лопаточкой до получения тонкого ровного слоя без комков. Для процесса сушки разравнивание имеет большое значение. Плохое разравнивание со слоем неодинаковой толщины приводит к неравномерному высушиванию и комкованию. Плохо разровненная и уплотненная гремучая ртуть после сушки и ссыпки дает нераспадающиеся комочки, которые делают ее менее сыпучей.

Лотки с гремучей ртутью устанавливают на плиты вакуум-сушильного аппарата. В него загружают не более 1 кг гремучей ртути по 3—4 лотка на плиту. Лотки на плитах не должны соприкасаться друг с другом. Плиты обогреваются паром небольшого давления или смесью горячей воды и пара с подогревом воды в установленных для этой цели бойлерах. Температуру смеси воды и пара, поступающей в плиты, поддерживают в пределах 90—110° С. При обогреве плит паром его температура должна быть не выше 110° С. В сушильном аппарате создается вакуум не ниже 600 мм по вакуумметру. Продолжительность сушки должна быть 40—60 мин.


Рис. 1.17. Ссыпной прибор

На каждом заводе существует свой режим сушки. В процессе сушки контролируют температуру входящего в аппарат пара или горячей воды с паром, для чего в специальном кармане на входной паровой линии имеется термометр. Кроме того, специальным термометром измеряют температуру воздуха в аппарате (не выше 50° С). На большинстве заводов температурный режим сушильных аппаратов регулируется автоматически.

Отсасываемый из аппарата воздух, содержащий пары воды и пары ртути, предварительно проходит конденсационную колонку, где примеси конденсируются, после чего воду выпускают в канализацию, а ртуть время от времени выбирают из колонки.

По окончании сушки обогрев плит прекращают, перекрывают кран на вакуум-линии от вакуум-насосов и в аппарат медленно и очень осторожно пускают воздух. Его подача должна быть отрегулирована так, чтобы поток воздуха не распылял с лотков сухую гремучую ртуть.

На некоторых заводах одновременно с подачей воздуха в аппарат пускают холодную воду в плиты для охлаждения гремучей ртути перед разгрузкой.

Ссыпку гремучей ртути производят в отдельной кабине, где установлен специальный ссыпной прибор (рис. 1.17), управление которым выведено из кабины. Лотки с сухой гремучей ртутью переносят по одному в кабину, где устанавливают в подлоточник ссыпного прибора. Предварительно на влажную ткань под воронкой ссыпного прибора устанавливают взвешенную коробку из папки. Затем рабочий выходит из кабины и поворотом рукоятки наклоняет подлоточник с лотком над промежуточной воронкой, при этом пустая коробка приподнимается и гремучая ртуть ссы

пается через воронку в коробку. Наблюдение за ссыпкой ведут при помощи системы зеркал.

Коробку с гремучей ртутью вынимают из гнезда насыпного прибора, протирают снаружи и по торцу влажной тканью и переносят (после взвешивания и маркировки) в специальном ящике в обвалованный погребок хранения. В погребке коробки с гремучей ртутью расставляют на столах, обитых сукном или войлоком, а сверху накрытых клеенкой.

В каждой коробке разрешается хранить не более 500 г сухой гремучей ртути. Температура в погребке хранения сухой гремучей ртути должна быть 16—30° С. После месячного хранения проводят повторный анализ ртути на определение влажности.

Современный технологический процесс получения гремучей ртути аналогичен в ряде стран. Так, в Германии гремучую ртуть приготовляли в стеклянных колбах объемом 50 л. В колбы заливали 7000 г спирта и затем добавляли раствор нитрата ртути. Для его приготовления 750 г ртути растворяли в 6750 г азотной кислоты (плотностью 1,383). При получении белой гремучей ртути к раствору ртути в азотной кислоте добавляли 2 г меди и 4 мл концентрированной соляной кислоты. До того как спирт и раствор нитрата ртути смешивали, их нагревали до 32° С. Через 10—15 мин после добавления раствора нитрата ртути к спирту начиналась реакция с образованием белых паров (азотно- этиловый эфир). Пары улетучивались из горла колбы и затем отсасывались посредством особого отсасывающего приспособления. Весь процесс длился 50 мин. По окончании основной реакции добавляли 1 л спирта и реакция прекращалась.

Содержимое колбы выливали на двойной суконный фильтр; выделившуюся гремучую ртуть промывали водой до нейтральной реакции. Маточник и промывную воду выпускали в освинцованные деревянные чаны с особым приспособлением для улавливания остатков гремучей ртути, которые могут проникнуть через фильтровальное сукно. Время от времени эти остатки уничтожали кипячением с известковым молоком. Сточную воду из этого улавливающего приспособления собирали еще раз в деревянный чан и время от времени кипятили с известковым молоком для устранения остатков гремучей ртути, затем выпускали в канализацию. Еще влажную гремучую ртуть закладывали в гуттаперчевые сосуды, которые переносили в сушильный шкаф на лотки. Температура сушки была 45—50° С.

Перед переработкой в капсюльном производстве готовую гремучую ртуть отсеивали через качающееся сито. Выход составлял 900 г сухой гремучей ртути на 750 г ртути, т. е. 120%.

На ряде заводов Германии в одной операции применяли 1 кг металлической ртути, 9 кг азотной кислоты (плотностью 1,399) и 10 л этилового 96,6—95%-ного спирта. Для получения белой гремучей ртути добавляли 0,01 кг красной меди и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор азотнокислой ртути подогревали до 45° С. Следует отметить применение на некоторых германских заводах для осаждения гремучей ртути керамических турилл емкостью 75 л. В верхней части туриллы имелся широкий загрузочный люк, в донной части имелось отверстие (закрываемое пробкой) для выгрузки

продукта, в боковой поверхности — смотровое стекло для наблюдения за ходом реакции.

В реакционном отделении обычно находилось 16—20 турилл. Процесс в туриллах продолжался 1,5 ч. Для ускорения охлаждения в каждый реактор добавляли 0,5 л 60—70%-ного спирта.' Из туриллы гремучую ртуть выгружали в подставленный керамиковый сосуд, затем промывали (декантацией) в специальных чашках из пластмассы; дальнейшую промывку проводили в конических стеклянных воронках емкостью 8—10 л. Выход при проведении одной операции составлял 1,3 кг гремучей ртути (130%).

Неполадки при производстве гремучей ртути, их причины и устранение

При производстве гремучей ртути вследствие отступления от утвержденного технологического процесса возможны различные неполадки. Иногда реакция образования гремучей ртути протекает очень бурно, выделяется значительное количество окислов азота, окрашивающих колбы в вишнево-красный цвет, при этом максимальная температура поднимается выше 85° С. Возможно не только выбрасывание содержимого колбы наружу, но и разрыв колб, что представляет опасность для рабочих. Такое бурное протекание процесса может быть вследствие следующих ошибок, допущенных в работе.

1. Нарушение порядка приливания, т. е. спирт приливали к азотнокислому раствору азотнокислой ртути, а не наоборот.
2. Заливка в реакционные колбы (баллоны) двойной порции азотнокислого раствора с одной порцией спирта.
3. Заливка заниженного количества спирта.
4. Использование для приготовления азотнокислого раствора азотной кислоты повышенной концентрации против допустимой по технологическому процессу.

В этих случаях разрешается добавлять небольшое количество спирта (100—200 мл). Если это не помогает и реакция продолжает протекать бурно, то содержимое колб необходимо слить в кадку с водой или «загасить» реакцию добавлением в колбу воды. Все работы с этими колбами следует проводить с соблюдением всех мер предосторожности. Гремучая ртуть, полученная из колб с повышенной температурой реакции, обычно содержит увеличенное количество щавелевой кислоты.

На практике наблюдаются также случаи, когда начало реакции взаимодействия раствора азотнокислой ртути со спиртом замедляется. Это объясняется:

1) пониженной температурой взятых растворов;

2) заливкой спирта в большем количестве, чем это предусмотрено технологическим процессом;

3) использованием для приготовления азотнокислого раствора азотной кислоты пониженной концентрации.

Для устранения этих неполадок разрешается подогревать колбы с залитыми в них спиртом и раствором азотнокислой ртути, предварительно обернув их кусками ткани, смоченной в горячей воде. Если концентрация спирта и кислоты отвечают требованиям технологического процесса, то реакция в колбах после их подогрева протекает нормально.

В случае замедления хода реакции во второй период образования гремучей ртути (см. с. 107) и протекания реакции с пониженной максимальной температурой, т. е. ниже 80° С, гремучая ртуть будет содержать повышенный процент металлической ртути.

Причинами пониженной температуры реакции образования гремучей ртути, как и в предыдущем случае, могут быть пониженная концентрация азотной кислоты и применение завышенного количества спирта или заниженного количества азотнокислого раствора. Если пониженная температура наблюдается во всех колбах, то необходимо проверить концентрацию азотной кислоты, использованной для приготовления раствора азотнокислой ртути. Если концентрация окажется недостаточной, то ее нужно увеличить. В заводских условиях гремучую ртуть, полученную из колб, где процесс протекал с теми или иными отклонениями от нормального хода реакции, следует собирать отдельно и использовать для менее ответственных изделий.

При получении гремучей ртути особое внимание надо обращать на точность отвешивания и отмеривания исходных материалов. Малейшая неточность сказывается на выходе и качестве -гремучей ртути.

Меры по технике безопасности при производстве гремучей ртути

При приготовлении сырой гремучей ртути и работе с ней рабочие и мастер должны быть в кислотостойкой спецодежде, резиновых сапогах, перчатках и предохранительных очках (на операции приготовления растворов). Не следует касаться металлической и гремучей ртути руками, не защищенными резиновыми перчатками. Во время всей работы (до операции сушки) гремучая ртуть должна быть во влажном состоянии или под водой. Пол в помещении промывки гремучей ртути должен быть влажным, для чего периодически необходимо поливать его водой из шланга, эта вода через трапы в полу должна стекать в баки для химического разложения.

Горловины шарообразных колб после слива гремучей ртути следует проверять, нет ли в них повреждений и сколов стекла.

Колбы с трещинами и поврежденными горловинами должны быть заменены новыми.

Гремучая ртуть, случайно попавшая на пол, должна быть немедленно удалена мокрой тканью.

При работе с сухой гремучей ртутью следует соблюдать исключительную осторожность. Все работы надо проводить в спецодежде, не имеющей металлических предметов и украшений. Случайно просыпанную гремучую ртуть надо немедленно удалить влажной тканью.

После работы нельзя оставлять оборудование, опыленное гремучей ртутью. Во время работы следует систематически проводить влажную уборку рабочих мест, оборудования и приспособлений, а пол периодически протирать влажной тряпкой. На операции ссыпки необходимо защищать носоглотку ватно-марлевой повязкой.

Мастерская, где происходит сушка гремучей ртути, должна быть оборудована приточно-вытяжной вентиляцией. В мастерской периодически должна производиться тщательная влажная уборка всего помещения; резину или линолеум снимать с пола, пол, потолок и стены промывать водой с мылом. При уборке помещения для сушки особо тщательно надо извлекать капельки ртути, скопившиеся на полу под линолеумом или резиной.

В погребках хранения нельзя проводить какие-либо работы, кроме приема и выдачи гремучей ртути.

После работы в мастерских рабочие должны принять теплый душ, прополоскать рот и почистить зубы.

Перед едой (в перерыве во время работы) следует снять спецодежду, тщательно помыть руки с мылом и прополоскать рот.

Способы ускоренного получения гремучей ртути

Как указано выше, на некоторых немецких заводах после того, как реакция образования гремучей ртути достигала своего температурного максимума, для ускорения процесса в реакционный сосуд приливали воду или спирт. 150 г ртути вливали в 1500 г азотной кислоты (плотностью 1,40) и оставляли на холоде, а потом 2 ч подогревали при 30—40° С. Раствор азотнокислой ртути вливали в реторту емкостью 40 л, в которую предварительно наливали 1,5 л 85%-ного спирта температурой 20—25° С. Реторты были соединены с конденсационным приспособлением, в конце аппаратурной системы находилась коксовая башня, соединенная с эксгаустером. Через 8—12 мин реакция заканчивалась. Когда начинали выделяться бурые окислы азота, приливали 300 мл спирта, а затем 1 л воды.

Вопросом тушения реакции занимались в разное время у нас на отечественных заводах, но эти методы не нашли применения, так как при тушении реакции иногда выделяется металлическая ртуть, снижающая качество гремучей ртути.

Способы **непрерывного получения гремучей ртути**

Одним из первых патентов (1922 г.) на способ непрерывного получения гремучей ртути был патент Бэрнеса [42 а].

Установка Бэрнеса приведена на рис. 1.18. Реакционная камера *16* установлена на цапфах *12, 20,* через трубки *9, 13* горячая или холодная вода либо пар может войти в пространство между реакционной камерой и рубашкой *15.* В крышке *19* реакционной камеры закреплены термометр *14* и трубка *18,* отводящая пары

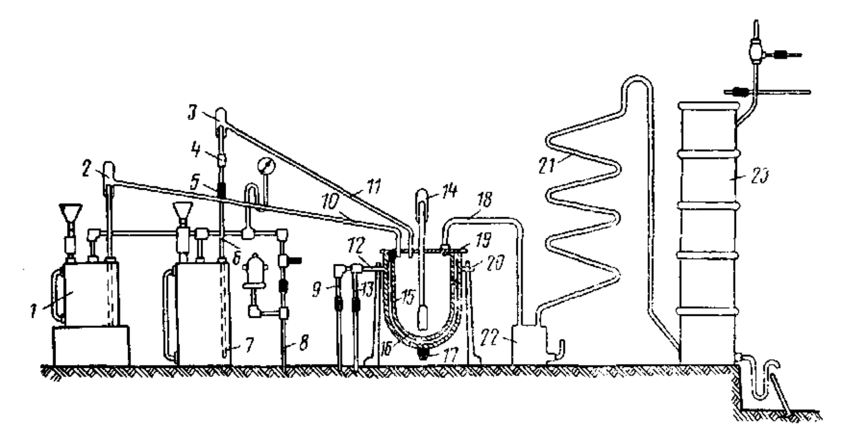


Рис. 1.18. Установка Бэрнеса для непрерывного получения гремучей ртути:

1, 7 — сосуды; *2, 3, 16* — камеры; *4* — приспособление; *5, 17* — клапаны; *6, 8, 9, 10, И, 13, 18* — трубки; *12, 20* — цапфы; *14* — термометр; *15* — рубашка; *19* — крышка; *21* — конденсатор; *22* — ловушка; *23* — скруббер

в ловушку *22,* конденсатор *21* и скруббер *23.* Для отвода жидкости из рубашки служит клапан *17.*

В сосудах 1 и 7 находятся спирт и раствор азотнокислой ртути. Под действием сжатого воздуха (трубка 8) жидкость может перейти в камеры *3,2* и дальше по трубкам *10* и *11* — в реакционную камеру. Подача жидкости в реакционную камеру контролируется клапаном *5* и приспособлением *4* трубки *6,* которая подает жидкость в камеру 3. Когда реакционная камера заполняется, подача реагентов прекращается, а когда заканчивается образование паров, обогрев выключают, реакционную камеру охлаждают и затем выгружают.

Описание непрерывного процесса в патенте дано слишком схематично, нет указаний о материале аппаратуры, а также неясна непрерывность разгрузки реакционной камеры.

В 1934 г. Майснером [1426] был взят патент на способ непрерывного производства гремучей ртути. По его способу раствор азотнокислой ртути и спирт в надлежащем количестве непрерывно поступают в аппарат (рис. 1.19) сверху. Смесь последовательно проходит ряд соответствующих отделений (воронок) вместе с обра

зующейся гремучей ртутью. Скорость прохождения жидкости через аппарат регулируется так, чтобы реакция закончилась к моменту выпуска содержимого аппарата. Температурный режим при реакции определяется, с одной стороны, температурой нагретых газов, выделяющихся при взаимодействии ртутного раствора и спирта, с другой,— температурой просасываемого через аппарат воздуха, который' уносит газообразные продукты реакции в поглотительное приспособление. Таким образом, аппарат действует в качестве теплообменника. Аппарат Майснера представляет собой цилиндр, закрытый с обеих сторон. Ртутный раствор и спирт подаются в аппарат по трубкам) и 3. Реакция начинается в воронке *4,* продолжается в воронке 7 и заканчивается в воронке *9.* Время пребывания реагирующей смеси в той или другой воронке регулируется при помощи клапанов *5, 8.* Образовавшаяся гремучая ртуть вместе с маточным раствором поступает затем последовательно на ряд воронок, имеющих особые конусообразные добавочные приспособления. Спускаясь по ним, маточный раствор и гремучая ртуть постепенно охлаждаются, скорость перемещения регулируется клапанами. Воронка *10* охлаждается водой. Окончательно охлажденный маточный раствор и гремучая ртуть выходят из аппарата через отверстие. Газообразные продукты реакции отсасываются через трубку *2,* воздух поступает в аппарат через трубку *12.*

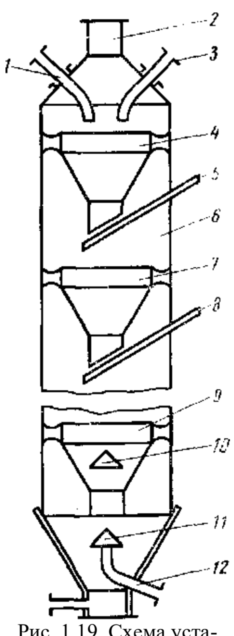


Рис. 1.19. Схема установки Майснера (по патентному описанию):

1 — трубка для подачи спирта; *2* — трубка для отсасывания воздуха; 3— трубка подачи раствора азотно-кислой ртути; *4, 7, 9* — воронки гремучей ртути; *5 , 8* — клапаны; *10* — воронка охлаждения; 11 — колпачок для очистки воздуха; *12* — трубка подачи воздуха

По данным Майснера, аппарат диаметром 300 мм и высотой 2 м для непрерывного производства гремучей ртути за 8 ч работы дает около 30 кг гремучей ртути. При обычном способе для данной производительности требуется 12 баллонов. По Майснеру, этот способ обладает рядом преимуществ, а именно: высокой производительностью, небольшими капитальными затратами на аппаратуру и здание, небольшими расходами на обслуживание и ремонт, отсутствием в помещении хрупкой бьющейся аппаратуры, полной герметичностью процесса и др.

Способ Майснера практически неприемлем, так как, не говоря уже о материале аппаратуры, контроле процесса и т. п., в способе не освещен даже такой вопрос, как устройство клапанов *5* и *8* или клапанов у вставных приспособлений (воронок).

Побочные продукты при производстве
гремучей ртути

В процессе образования гремучей ртути создаются исключительно благоприятные условия для побочных реакций. Наличие в реакционной среде этилового спирта, азотной и азотистой кислот способствует образованию ряда эфиров—этилнитрата, этилнитрита. Уксусная кислота и ее нитрозо- и нитропроизводные (см. схему Виланда, с. 30) также могут дать ряд эфиров со спиртом.

В качестве побочных продуктов при реакции могут образоваться различные продукты окисления этилового спирта (кроме ацетальдегида и уксусной кислоты), например, глиоксаль $CHO—CHO$, глиоксиловая кислота $CHO—COOH$, гликолевая кислота $CH_2OH—COOH$, щавелевая кислота $COOH—COOH$, муравьиная кислота $HCOOH$, окись углерода CO. Муравьиная кислота со спиртом может давать этиловый эфир муравьиной кислоты и т. д. Кроме того, в процессе образования гремучей ртути вследствие окислительно-восстановительных процессов могут получаться разные соли ртути, а так как реакция протекает при температуре 80—85° С, т. е. выше температуры кипения спирта, то в числе продуктов, удаляемых из реакционного сосуда, будут пары спирта, увлекающие с собой эфиры, азотную кислоту и соли ртути.

Таким образом, при производстве гремучей ртути образуется много разных побочных продуктов. Кроме того, в гремучертутных капсюльных производствах собирается значительное количество отходов, содержащих гремучую ртуть.

Использование побочных продуктов производства гремучей ртути и использование отходов производства важно не только в экономическом отношении (регенерация спирта, ртути и пр.), но и в смысле создания благоприятных санитарно-гигиенических условий для рабочих и населения.

Еще Шевалье [47] указывал, что конденсат, получаемый при приготовлении гремучей ртути, является ценным продуктом и после разгонки может применяться для производства лаков или вновь для приготовления гремучей ртути. Однако эта идея еще до сих пор не всюду принята во внимание. На некоторых заводах и теперь конденсат выбрасывают в канализацию или совершенно не конденсируют парообразных продуктов реакции.

Как на одну из первых попыток утилизации конденсата, можно указать на предложение Делиона — прибавлять конденсат к спирту при приготовлении гремучей ртути. Однако оказалось, что при этом не только уменьшается выход гремучей ртути, но и качество ее ухудшается.

Затем [63] предлагалось применять конденсат для домашних целей в качестве горючего, но от этого пришлось отказаться, так как выделяющиеся из него летучие продукты (азотный и азотистый эфир и др.) вызывали головную боль.

В 40-х гг. прошлого столетия Гопильо [64] взял патент на выделение из конденсата спирта путем нейтрализации конденсата мелом; после отстаивания и отделения от осадка полученный раствор подвергали перегонке в больших котлах на открытом воздухе, это вызвало жалобы населения из-за отравления воздуха выделяющимися летучими продуктами, и Гопильо вынужден был вести операцию вдали от жилых мест. В результате перегонки получался спирт, в

котором нельзя было обнаружить даже следов синильной кислоты. Однако его применение для домашних целей и в качестве напитка было запрещено, так как не было уверенности, что очистку спирта всегда будут вести с необходимой тщательностью. Затем было поставлено условие, чтобы насыщение конденсата мелом проводилось в закрытых сосудах, с отводной трубой в крышке и в хорошо проветриваемом помещении.

Перед производственниками возник вопрос, безопасна ли операция перегонки конденсата после нейтрализации мелом ввиду присутствия в нем этилнитрата и этилнитрита и не будут ли в спирте такие примеси, которые вредно скажутся на качестве получаемой гремучей ртути.

Фридеричи [58] исследовал как старый конденсат (одногодичный), так и свежий (за несколько дней), полученный из конденсационной установки по Шанделону. Фридеричи определил содержание в конденсате этилнитрита и этилнитрата, а также исследовал пригодность отогнанного из конденсата спирта для получения гремучей ртути. Цвет конденсата получился различный: темно-красный для более старых образцов и светло-желтый — для более свежих. Старый конденсат начинал кипеть на водяной бане; в колбе оставалось $^1/_3$ взятой жидкости. Она обладала слабым эфирным запахом и при воздействии сероводорода давала большой осадок сернистой ртути. Кислотность конденсата была значительной. При титровании нормальным раствором едкого натрия в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора на 25 мл конденсата в среднем требуется 43,3 мл щелочи. При прибавлении к конденсату гашеной извести он сильно разогревается и через некоторое время в нем выделяется темный осадок ртутных соединений. После отфильтрования и отжатая осадка получается жидкость, окрашенная в желто-красный цвет и содержащая этилнитрат (табл. 1.19).

В своих окончательных выводах Фридеричи указывает, что в нейтрализованном конденсате содержание этилнитрита не более 0,5% и что при переработке конденсата опасность не больше той, которая имеется при перегонке спирта и других жидкостей.

Если конденсат, нейтрализованный известью, перегонять на воздушной бане, то температура быстро достигает 80° С, а затем медленно поднимается до 87° С, отгоняется несколько более половины объема жидкости (Фридеричи не указывает, сколько получается первого погона и состава его). Дистиллат имеет слабую щелочную реакцию и неприятный запах. Из полученной таким

Время хранения конденсата	Содержание в конденсате, %	
	этилнитрата	азотной кислоты
Более года Около года Около полугода Несколько суток	0,4498 0,1924 0,1259—0,1732 0,7155	*0 042* 0,201 1,400—2,136 0,4111

образом жидкости было изготовлено несколько образцов гремучей ртути. При испытании капсюлей, снаряженных этими образцами и гремучей ртутью, приготовленной обычным способом, на пробивание свинцовых пластинок результаты были одинаковые.

После перегонки в колонном аппарате получается прозрачный бесцветный спирт нейтральной реакции, только со слабым запахом.

Более полное исследование конденсата, который получали в производстве гремучей ртути на немецких заводах, проведено Лангхансом [88]. В конденсате собирали парообразные и газообразные продукты, выделявшиеся во время реакции. В конденсационных приспособлениях вместе с жидкостью собирали и *твердые продукты* (соли ртути), унесенные парами и газами во время реакции. В конденсате находились спирт, вода, азотная кислота, альдегид, уксусная и щавелевая кислоты, этилнитрат, синильная кислота и другие продукты.

Количество конденсата в туриллах зависит от их числа и формы, времени года (зимой больше), действия эксгаустера, продолжительности работы конденсационной установки, от промежутка времени между операциями, в течение которого пары конденсируются.

В среднем, по Лангхансу, при условиях работы на немецких заводах, конденсируется 20—30% раствора, взятого для операции, остальной раствор уходит в виде пара в воздух, частично осаждается в туриллах в виде твердого вещества, а также идет на образование гремучей ртути.

Лангханс подверг конденсат всестороннему исследованию. Чтобы определить, как изменяется его состав в туриллах с течением времени, брали ежедневно (в течение 20 дней) пробы конденсата из одной и той же туриллы. Первые пробы конденсата были почти бесцветны, потом они постепенно желтели. При исследовании определяли плотность, кислотность (титрованием 0,5N KOH с метилоранжем), содержание ртути, главным образом, электролизом и отчасти осаждением поваренной солью (в последнем случае содержание изменялось в зависимости от наличия солей окиси ртути). По полученным данным Лангханс сделал вывод, что плотность конденсата сначала уменьшается (за первый день—на 1,076, на пятый день—на 1,058),. затем постепенно возрастает (на тринадцатый день— на 1,072). Этот вывод нельзя считать вполне строгим, так как в других рядах турилл получали другие результаты. Но по мнению Лангханса, чем меньше содержание ртути в конденсате, тем выше его кислотность.

Значительная разница между данными Фридеричи и Лангханса объясняется, между прочим, способом отбора проб. По Лангхансу, содержание ртути в конденсате (в виде солей окиси ртути) в среднем около 4%, кислотность конденсата (определялась нитроном) примерно 2,93—6,19%.

Лангханс дает очень высокий процент содержания ртути в конденсате. По-видимому, это также можно объяснить характером технологического процесса, т. е. ускоренным методом получения гремучей ртути. По Гагену [69], V_3 конденсата составляет спирт.

Маточный раствор, получаемый при производстве гремучей ртути. Наиболее ранним исследованием маточного раствора можно считать работу Клоза [49]. Он исследовал его с точки зрения использования находящихся в нем некоторых веществ. Вероятно, из-за секретности он не приводит полностью результатов своего исследования и сообщает только о полученной им гликолевой кислоте CH_2OH—COOH. Клоз усреднял маточный раствор мелом и перегонял на водяной бане; при этом, по его словам, отгонялся альдегид и эфиры (азотистой, уксусной и муравьиной кислот), оставались только каль- цевые соли различных кислот, из которых ему удалось выделить кальциевую соль гликолевой кислоты, а затем и саму кислоту.

Наиболее полно исследовал маточный раствор Лангханс [88]. По его данным свежий маточный раствор представляет собой желтоватую жидкость с запахом эфиров азотной и азотистой кислот с температурой кипения 40—80° С. По-объему маточного раствора получается значительно меньше взятых в реакцию веществ; например, вместо 3870 мл, которые загружают в реторту (1070 мл $HN0_3$, 1800 мл спирта и 1000 мл воды), получают 1900—2200 мл маточного раствора. Через 12 ч из маточного раствора выпадает белый осадок гремучей ртути. Из 1 л маточного раствора за 24 ч получается 1,5—1,75 г сухой гремучей ртути. Плотность, содержание ртутных солей, азотной кислоты и др. различны для маточных растворов разного происхождения и зависят от способа производства, что видно из исследований Лангханса. Плотность свежего раствора 1,072 (при 15° С), а через 24 ч вследствие выделения гремучей ртути плотность уменьшается до 1,056, и тогда она мало отличается от плотности конденсата.

Общее содержание ртути в маточном растворе определяли электролизом после разбавления маточного раствора водой. При приготовлении серой гремучей ртути в свежем маточном растворе найдено ртути в среднем 0,182% и белой 0,175% (что отвечает содержанию гремучей ртути соответственно 0,258 и 0,249%). После хранения маточного раствора в течение 24 ч в первом случае найдено ртути 0,163, во втором 0,169% (соответствует 0,232 и 0,240% гремучей ртути). Содержание ртути в маточном растворе значительно меньше, чем в конденсате. По данным одного из заводов, содержание гремучей ртути в маточных рас- ворах составляет 0,18%.

Содержание азотной кислоты в маточном растворе определяли при помощи нитрона $C_{20}Hi_eN_4$. Известно, что щавелевая и азотистая кислоты дают труднорастворимые соединения с нитроном. Однако в растворах, сильно подкисленных серной кислотой, щавелевая кислота не дает осадка с нитроном. Поэтому в некоторых опытах Лангханс прибавлял к маточному раствору значительное количество серной кислоты, учитывая присутствие в нем щавелевой кислоты.

Переработка конденсата и маточного раствора при производстве гремучей ртути

Выше приводилось описание производства гремучей ртути в 1848—1850 гг. на Шостенском капсюльном заводе. Там для конденсации парообразных продуктов реакции имелись специальные кувшины *10* (см. рис. 1.10). По мере скопления жидкость при помощи кранов *11* по трубам *12* (соединения которых скреплялись замазкой из трех частей воска и одной части канифоли) спускали в дубовые ушаты, находившиеся в смежной комнате.

Первоначально на Шостенском заводе спирт из конденсата извлекали так: в дубовый чан с конденсатом насыпали известь, после отстаивания осадка жидкость сливали и перегоняли, при этом выделялось значительное количество эфиров и воздух в помещениях настолько отравлялся, что, по свидетельству Иванова [11], достаточно было несколько минут, чтобы лишить жизни человека; само производство сопровождалось большой потерей эфиров.

Позднее на Охтинском и Шостенском капсюльных заводах применяли способ, разработанный академиком Г. И. Гессом. Конденсат из приемников выпускали в ушаты вместимостью до 50 л, которые выносили на открытый воздух и ставили в удобных местах. К конденсату приливали до V_{10} части (по объему) воды, при этом смесь эфиров собиралась на поверхности жидкости и в течение нескольких часов испарялась. Потом вливали известковое молоко, закись ртути частично с азотнокислым кальцием собиралась на дне ушата. Жидкость сливали и подвергали перегонке в медном кубе, доводя спирт до концентрации 70—72%. Его примешивали к 90%-ному спирту и полученный спирт применяли для производства гремучей ртути.

Иванов указывает, что на Шостенском заводе на 100 частей 80%-ного (исходного) спирта получали из конденсата *около 20* частей 70%-ного спирта.

На большей части заводов, производящих гремучую ртуть, имеются конденсационные установки (рис. 1.20) для улавливания паро- и газообразных продуктов реакции, так как утилизация даже двух продуктов (спирта и ртути) представляет известный экономический интерес.

При наличии конденсационной системы и правильно организованной переработки конденсата в установке из 18 реакционных

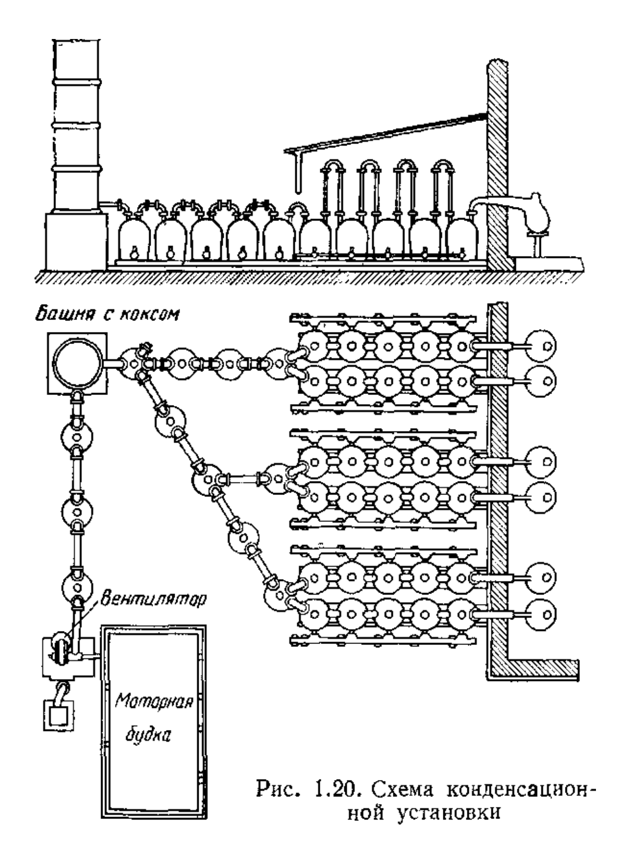


Рис. 1.20. Схема конденсационной установки

баллонов с загрузкой на баллон 500 г ртути, 4500 г азотной кислоты и 4500 г спирта за одну операцию можно получить около 100 л конденсата, содержащего 30—33 л спирта.

На некоторых заводах пользуются сложными конденсационными установками, состоящими из большого числа керамических турилл, соединенных между собой, на других заводах для конденсации пользуются более эффективными аппаратами — целла- риусами. На отдельных производствах установлены керамические поглотительные сосуды с помещенными на них обратными холодильниками. Парообразные продукты, направляющиеся из реакционного сосуда (пары спирта со слабой азотной кислотой
И солями ртути), исключительно агрессивны. Поэтому для их просасывания через конденсационные приспособления пользуются инжекционной системой, в которой применяется воздух или пар. На некоторых заводах паро- и газообразные продукты просто выбрасываются в воздух.

Вопросу переработки конденсата посвящено много работ. Для выделения ртути из конденсата предлагалось применять соляную кислоту, поваренную соль, известь, сероводород и т. п. Лучшим способом считается обработка конденсата известью или содой с выделением закиси ртути, и последующая фракционированная разгонка фильтрата. Лангханс указывает, что при прибавлении к конденсату разбавленного содового раствора (в достаточном количестве) получается осадок закиси ртути в смеси с углекислой ртутью. При обработке конденсата известью (до щелочной реакции)

выпадает черный осадок, состоящий, главным образом, из закиси ртути. При обработке осадка азотной кислотой можно перевести его в азотнокислую ртуть, из которой электролизом выделить металлическую ртуть.

Лангханс исследовал действие сероводорода на конденсат; получался черный осадок сернистой ртути с примесью серы. Кроме того, ощущался характерный запах маркаптана.

Еще И. М. Чельцов [24] указывал, что если на раствор гремучей ртути в горячей воде подействовать сернистым водородом, то в осадке получается сернистая ртуть, а в растворе образуется роданистый аммоний.

Гаген [69], говоря о переработке конденсата, сообщает, что при перегонке конденсата с водяным паром (после нейтрализации его известковым молоком) первый погон (около 4%) состоял главным образом из эфиров, не растворяющихся в воде (плотностью 0,91) с запахом фруктов. Этот погон (он имел кислую реакцию) усредняли и вновь подвергали разгонке, при этом выделялись эфирные масла. После первого погона получали дистиллат нейтральной реакции, состоявший, главным образом, из спирта с водой. При наличии хороших ректификационных колонн можно приготовлять 96%-ный спирт, пригодный для производства гремучей ртути.

На некоторых заводах из конденсата получают 70—72%-ный спирт, который используют для промывки гремучей ртути (очистки ее от этилнитрата и этилнитрита).

Маточный раствор обычно перерабатывают следующим образом. После отстаивания его сливают в деревянный ящик для нейтрализации, для чего к нему обычно прибавляют известковое молоко, при этом выпадают ртутные соли. После отделения осадка раствор спускают в канализацию, а осадок перерабатывают на ртуть. Когда ставится задача утилизировать также азотную кислоту, то маточник нейтрализуют витеритом 14 [69] при нагре вании паром. Полученный раствор азотнокислого *бария* концентрируют, выделившуюся соль перекристаллизовывают и получают азотнокислый барий, который применяется в пиротехнической промышленности.

Для использования ртути ртутные остатки чаще всего обрабатывают соляной кислотой (для разрушения гремучей ртути); при этом получают каломель и сулему или выделяют ртуть электролизом.

Гаген указывает, что для извлечения ртути на некоторых заводах маточный раствор и промывные воды нагревают паром в большом чугунном эмалированном котле в течение 4 ч, постепенно поднимая температуру до 90° С, при этом гремучая ртуть образует невзрывчатое ртутное производное. Остаток перерабатывается на ртуть.

В ряде стран для разложения гремучей ртути в маточных растворах комбинируют обработку раствора известью с одновременной пропаркой острым паром.

Отходы гремучей ртути (из ловушек, со снаряжательных мастерских и т. д.) в случае их годности (после анализа) могут быть использованы при производстве изделий для мирных целей. Гремучую ртуть, не пригодную для использования, собирают и периодически направляют для подрыва или перерабатывают с целью использования ртути.

---

14 Витерит — природный $BaCO_3$

За последние 20 лет в Советском Союзе в мастерских по производству гремучей ртути вместо стекла и керамики применяют нержавеющую сталь и пластмассы (вентиляционная система, сосуды для промывки и др.). Заводские установки созданы с применением принципов механизации и автоматизации процесса с использованием отходов производства (конденсата и маточного раствора).

Новый технологический процесс получения гремучей ртути имеет следующие преимущества.

1. Процесс производства гремучей ртути значительно интенсифицируется.

2. Производство гремучей ртути становится более экономичным вследствие меньшей трудоемкости процесса, снижения производственных потерь и возможности использования конденсата.

3. Качество гремучей ртути улучшается в виду большой однородности получаемого продукта.

4. Вредность и опасность производства уменьшается, так как кислота, ртуть и растворы солей ртути находятся в закрытых сосудах.

1.8. АНАЛИЗ ФУЛЬМИНАТОВ Качественные реакции

на гремучую ртуть

Присутствие гремучей ртути можно обнаружить рядом реакций.

1. 0,1 г гремучей ртути растворяют в 2—3 мл 10%-ного раствора серноватистонатриевой соли. Затем приготовляют 5%-ный раствор соли Мора $(NH_4)_2$ $FeSO_4$-$6H_2O$ и одну каплю его прибавляют к раствору гремучей ртути; получается красное окрашивание, которое в дальнейшем становится оливково-зеленым, причем при больших количествах соли Мора выделяется желтоватый осадок. Если соль' Мора разбавить в двух-, трехкратном количестве воды, то получается розовое окрашивание, которое держится несколько секунд; то же дает раствор гремучей ртути, разбавленной в 10—40-кратном количестве воды, причем по исчезновении розового окрашивания в растворе появляется желтоватая муть.

Если раствор гремучей ртути простоит 4 ч, то при разбавлении в 5-кратном количестве воды реакция не удается.

2. При прибавлении нескольких капель растворенной в цианистом калии гремучей ртути к 2%-ному бесцветному раствору нитрита натрия и подкисления его разбавленной соляной кислотой появляется довольно устойчивое синевато-зеленое окрашивание (образуется метилнитроловая кислота).

3. 10 г едкого калия растворяют в 100 мл воды и прибавляют к раствору 5—6 мл брома. Если к сухой гремучей ртути прилить несколько миллилитров этого раствора и взболтать, то получится синее окрашивание (образуется бромнитрозометан).

4. 0,1 г гремучей ртути растворяют в 20%-ной соляной кислоте. К 2 мл раствора прибавляют 1—2 капли 1%-ного раствора метаванадата аммония и нагревают; образуется синее окрашивание, ясно видимое при концентрации гремучей ртути от 1 : 5000 до 1 : 25 000 (восстановление метаванадата аммония до закисной соли ванадия).

5. 1 г железных квасцов растворяют в 30 мл воды, подкисленных 0,5 мл разбавленной соляной кислоты. Затем растворяют 0,3 г гремучей ртути в 6—9 мл 20%-ной соляной кислоты и разбавляют шестикратным количеством воды. При смешивании обоих растворов в равных количествах (раствор железной соли приливают к ртутному)

получается красное окрашивание (образуется железная соль формгидроксамовой кислоты).

6. Растворимые соли одновалентной ртути узнают по голубоватой окраске, появляющейся при растирании влажной гремучей ртути с бикарбонатом натрия, каломель — по почернению от действия остатка аммиака, полученного после растворения гремучей ртути в концентрированной соляной кислоте. Испытание на присутствие хлоридов производится азотнокислым серебром в подкисленной азотной кислотой водной вытяжке.

7. Инфракрасный спектр гремучей ртути показывает интенсивные полосы поглощения с максимумами при 1240 см"^{1}, 1370 см"^{1} и 2170 см"^{1} в растворе пиридина и при 1245 см"^{1}, 1385 см"^{1} и 2170 см$^{-1}$ в растворе ацетона. Полоса с максимумом 2170 см"^{1}, по литературным данным [113, 34, 42], приписывается валентным

колебаниям группы C = N в спектрах алкилизоцианидов и может, следовательно, в спектре гремучей ртути относиться к структуре $(C{=}NO)_2$.

Количественный анализ гремучей ртути

Для определения содержания влаги в предварительно высушенный и взвешенный открытый стеклянный стаканчик кладут около 5 г гремучей ртути и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем стаканчик с гремучей ртутью сушат (не менее 2 ч) в термостате в присутствии другого открытого стаканчика с металлической ртутью при температуре 60—65° С до постоянной массы. Стаканчик с гремучей ртутью охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание влаги х (%) вычисляют по формуле

$$(г_x — Г_2). 100$$

где г — навеска гремучей ртути, г;

гj — масса стаканчика с гремучей ртутью до сушки, г; $г_2$—масса стаканчика с гремучей ртутью после сушки, г.

О п р е д е л е н и е   с о д е р ж а н и я   о с т а т к а ,   н е   р а с т в о р е н н о г о   в   а м м и а к е . Около 1 г сухой гремучей ртути, взвешенной с точностью до 0,0002 г, обрабатывают в 30 мл раствора аммиака (в стакане) при частом помешивании стеклянной палочкой, затем фильтруют при разрежении через взвешенный стеклянный тигель с пористой стеклянной массой № 2, которая предварительно обработана последовательно: царской водкой, аммиаком, водой, этиловым спиртом и этиловым эфиром. Тигель со стеклянной массой высушен в термостате в течение 2 ч при температуре 100—105° С, охлажден и взвешен с точностью до 0,0002 г.

Остаток на тигле промывают 30 мл водного аммиака, затем водой, этиловым спиртом и этиловым эфиром. Тигель с остатком в течение 1 ч сушат над серной кислотой в вакуум-эксикаторе, в котором остаточное давление должно быть не более 60 мм рт. ст., со стаканчиком с металлической ртутью. Через 1 ч тигель с остатком вынимают из вакуум-эксикатора и взвешивают.

Содержание остатка x_{lt} не растворимого в аммиаке, (%) вычисляют по формуле

$$- \frac{(г_l\ г_2) \cdot 100}{\sim} \cdot H — ' >$$

где г — навеска гремучей ртути, г;

$г_г$ — масса тигля с остатком после сушки, г; $г_2$ — масса тигля, г.

О п р е д е л е н и е   с о д е р ж а н и я   м е т а л л и ч е с к о й   р т у т и . Стеклянный тигель с остатком после определения нерастворимого остатка помещают в термостат, нагретый до 130—140° С, выдерживают при этой температуре 1 ч 30 мин; при этом стаканчик с металлической ртутью в термостат не ставят. Затем тигель вынимают из термостата, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание металлической ртути x_2 (%) вычисляют по формуле

$$— \frac{(гх — г_2) \blacksquare 100}{— \sim >} {}^{Л}2$$

где г — навеска гремучей ртути, взятая для определения остатка, не растворимого в аммиаке, г; $г_x$ — масса тигля с остатком после определения остатка, не

растворимого в аммиаке, г; $г_2$ — масса тигля с остатком после сушки при температуре 130—140° С, г.

Тэйлор и Ринкенбах [112] рекомендуют металлическую ртуть определять в нерастворимом остатке. По их рекомендации, нерастворимый остаток обрабатывают раствором из 3 г йодистого калия и 6 г серноватистокислого натрия в 50 мл воды, затем фильтруют и взвешивают его после просушки при 80—90° С в течение 1 ч. Это будет масса металлической ртути. Органические ртутные соединения при этом превращаются в йодистую ртуть и удаляются.

Эпштейн и Дундукин [28] считают, что металлическая ртуть может быть удалена из гремучей ртути при сушке в вакуум- эксикаторе. Их способ сводится к следующему. Навеску гремучей ртути не более 1 г (в расчете на сухую) сушат в вакуум-эксикаторе при температуре 40° С (в вакуум-эксикаторе должен находиться стаканчик с ртутью) и давлении не меньше 15 мм рт. ст.

Через 4 ч производят первое взвешивание, еще через 1—2 ч — второе, если масса не изменилась, то сушка считается законченной. Когда гремучая ртуть высушена, удаляют из вакуум-эксикатора стаканчик с ртутью. Температуру в вакуум-эксикаторе поднимают до 60° С, воздух выкачивают каждый час. Через 4 ч навеску взвешивают и через 2 ч повторяют взвешивание.

Определение содержания щавелевой кислоты. Около 0,7—1 г гремучей ртути, взвешенной с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 250 мл, заливают 150 мл воды и обрабатывают в течение 30—40 мин сероводородом. Не прерывая пропускания сероводорода, к раствору прибавляют 10—15 мл соляной кислоты. Затем стакан помещают в кипящую водяную баню и нагревают до тех пор, пока осадок сернистой ртути полностью не отстоится, а раствор не сделается прозрачным. Сернистую ртуть отфильтровывают и промывают сероводородной водой, которая слабо подкислена соляной кислотой.

Из фильтра кипячением удаляют сероводород и к раствору прибавляют несколько капель перекиси водорода и водного аммиака до нейтральной реакции в присутствии 5—6 капель фенолфталеина. Нейтральный раствор подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты, нагревают до кипения и щавелевую кислоту осаждают 10 мл раствора хлористого кальция.

Выпавшему щавелевокислому кальцию дают отстояться в течение 6—12 ч, после чего отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, сжигают, прокаливают и взвешивают в виде окиси кальция.

Содержание щавелевой кислоты x_3 *(%)* вычисляют по формуле

_ 1,6056-100^ x_3 — p >

где г — навеска сухой гремучей ртути, г; $г_x$—масса окиси кальция, г;

1,6056 — отношение относительной молекулярной массы щавелевой кислоты к относительной молекулярной массе окиси кальция.

Определение содержания кремнезема и стекла (качественная проба). Около 2 г влажной гремучей ртути, взвешенной с точностью до 0,01 г, растворяют при взбалтывании в 50—60 мл царской водки в конической колбе. После растворения гремучей ртути в колбу добавляют 50 мл воды, осадку дают отстояться, раствор сливают, осадок переносят на фильтр, промывают водой до нейтральной реакции, фильтр подсушивают и осадок рассматривают через лупу не менее 5^x увеличения или через микроскоп. При обнаружении в осадке кремнезема или стекла партию гремучей ртути бракуют.

Определение содержания фульмината в гремучей ртути. Для количественного определения фульмината имеется несколько способов. Дайверс и Кавакита [54] проводили анализ гремучей ртути, разлагая ее дымящей соляной кислотой на гидроксиламин и муравьиную кислоту:

$$Hg\ (ONC)_2 + 2HC1 + 4H_30 \text{ — -. } HgCl_2 + 2NH_2OH + 2HCOOH.$$

Получившуюся муравьиную кислоту титруют раствором едкого калия. Этот способ на практике не нашел применения.

Позднее Лангханс [89] пытался определить содержание гидроксиламина титрованием йодом

$$2NH_2OH + I_2 \text{ — } N_2 + 2H_aO + 2HI.$$

Этот способ дает несколько завышенные результаты и также не нашел применения.

В 1904 г. Броунсдон [43] предложил оригинальный способ определения фульминатов, который состоит в разложении гремучей ртути избытком серноватистонатриевой соли и титровании образовавшейся при этом щелочи серной кислотой в присутствии метилоранжа.

А. А. Солонина при анализе гремучей ртути, очищенной при помощи пиридина, по способу Броунсдона получил неудовлетворительные результаты. Филип [102] объясняет это тем, что А. А. Солонина брал малые навески гремучей ртути. Ошибка анализа в этих условиях должна играть большую роль при вычислении процентного содержания.

Подробно исследовал способ Броунсдона Филип [102]. Прежде всего он пытался дать схему протекания тех реакций между гремучей ртутью и гипосульфитом натрия, которые ведут к появлению в реагирующей среде веществ со щелочными свойствами. Исходя из того, что гипосульфит натрия способен давать комплексные соединения с солями тяжелых металлов (например, с солями серебра)

$$2AgBr + 2Na_2S_20_3 -> [Ag_2 (S_20_3)]$$

$$Na_2 + 2NaBr,$$

Филип полагал, что можно ожидать также образования комплексных соединений при взаимодействии его с фульминатом ртути по реакции

$$Hg (ONC)_2 + 2Na_2S_20_3 —>$$

$$— [Hg (S_20_3)_2] Na_2 + 2NaONC.$$

Следовало ожидать, что образовавшийся фульминат натрия как соль очень слабой кислоты будет подвергаться гидролизу при действии воды

$$2Na (ONC) + 2H_20 -> 2NaOH + 2HONC.$$

Таким образом, при взаимодействии $Hg (ONC)_2$ с гипосульфитом натрия на одну молекулу фульмината ртути должны образоваться две молекулы щелочи NaOH, которые определяются титрованием.

Если взять навеску совершенно чистой гремучей ртути 0,2841 г, т. е. 1/1000 грамм-молекулы, то после растворения ее в гипосульфите натрия при титровании 0,1N раствором серной кислоты теоретически надо израсходовать 20 мл раствора H_2S0_4, на самом же деле требуется 39—39,5 мл, т. е. примерно вдвое больше. Это количество мало меняется при изменении количества $Na_2S_20_3$, взятого в реакцию, при условии, что гипосульфит берется в избытке. Если же отношение между гремучей ртутью и гипосульфитом натрия уменьшается и становится ниже известного предела (но достаточного для полного растворения взятой навески гремучей ртути), щелочность уменьшается (требуется 0,IN H_2S0_4 меньше 40 мл) и конец титрования определяется не отчетливо. При постоянном количестве гипосульфита натрия с увеличением навески гремучей ртути пропорциональность в расходовании 0,Ш раствора H_2S0_4 нарушается, когда на одну молекулу гремучей ртути приходится не меньше четырех молекул $Na_2S_20_3$.

Таким образом, при реакции между гремучей ртутью и гипосульфитом натрия, кроме двух молекул щелочи, как требует вышеуказанная схема, появляются еще две другие молекулы вследствие избытка гипосульфита; установить причину этого явления Филипу не удалось.

Филип пытался дать схему реакции между серноватистона- триевой солью и гремучей кислотой. Сначала образуется соединение этих продуктов, дальше оно разлагается и дает с серной кислотой тетратионат $Na_2S_40_8$ и нестойкий продукт, который дальше постепенно разлагается с образованием синильной, циановой и изоциановой кислот, вследствие чего щелочность падает. Время для анализа определяется скоростью растворения гремучей ртути и временем, требующимся на титрование. Растворение продолжается 0,5—6 мин и больше (в зависимости от отношения между гремучей ртутью и гипосульфитом, характера кристаллов гремучей ртути и пр.), на титрование идет 1—2 мин, поэтому для растворения гремучей ртути выгоднее брать более концентрированные растворы гипосульфита. Это выгодно еще и потому, что процесс распада указанных нестойких продуктов, по-видимому, замедляется, что задерживает падение щелочности.

Подыскивая наиболее удобные условия для производства анализа тем или иным способом, Филип нашел, что для растворения гремучей ртути лучше применять йодистый калий. В его присутствии навеска гремучей ртути растворялась значительно быстрее и щелочность уменьшалась медленнее.

Разработанный Филипом способ анализа гремучей ртути был назван способом Бофорса. Он состоит в следующем. 3 г чистого йодистого калия прибавляют к 50 мл 0,1N раствора гипосульфита натрия $Na_2S_20_3$ и в него быстро всыпают 0,3 г гремучей ртути. Смесь встряхивают, пока все не растворится. Если частички гремучей ртути из-за недостаточного смачивания плохо растворяются, то гремучую ртуть смачивают спиртом 15. Объем жидкости должен быть около 100 мл. К ней прибавляют метилоранж и титруют 0.1N раствором йода

$$2Na_2S_20_3 + 1_8 \text{->} 2NaI + Na_8SA\text{-}$$

Филип проверил способ Бофорса, беря различные навески одного и того же образца гремучей ртути (от 0,04 до 0,64 г); результаты оказались близкими, не зависящими от величины навески как при алкалиметрическом, так и при йодометрическом определении (табл. 1.20).

Несмотря на большую работу Филипа, необходимо отметить, что рассмотренный способ носит эмпирический характер в отношении соблюдения концентраций и времени взаимодействия требуемых реагентов, так как характер протекающих при этом реакций не вполне выяснен.

Тейлор и Ринкенбах [112] растворяют гремучую ртуть в растворе йодистого калия, прибавляют 20%-ный раствор гипосульфита

15 Происходят следующие реакции:

$$Hg\,(ONC)_2 + 4KI \text{->} (HgI_4)\,K_2 + 2KONC;\ 2KONC + 2H_20 \text{->} 2HONC + 2KOH;$$

$$2HONC + 2Na_aS_a0_3 + H_20 \text{->} Na_2S_40\text{,,} + 2NaOH + HCN + HCNO.$$

Наименование гремучей ртути"	Алкалиметриче- ское определение	Йодометрическое определение
Белая гремучая ртуть	98,34	98,33
То же	98,46	98,37
Серая гремучая ртуть	99,48	99,46
То же	99,58	99,55

(тиосульфата), взбалтывают и немедленно титруют 0,Ш соляной кислотой. Дюпре [13] рекомендует во избежание снижения щелочности прибавлять при титровании борную кислоту вместо дорого йодистого калия. На 0,3 г гремучей ртути он употребляет 25 мл 20%-ного раствора тиосульфата и 1 г борной кислоты.

В 1934 г. Биркенбах и Зенневальд [39] разработали способ определения гремучей кислоты в фульминатах, растворимых в воде. Сущность его заключается в том, что раствор фульмината титруется 0,IN раствором азотнокислого серебра. При этом образуется гремучее серебро, которое сначала растворяется в избытке фульмината, образуя двойное соединение, а затем, при дальнейшей прибавке азотнокислого серебра, начинает выпадать из раствора. Например,

$$AgN0_3 + NaONC\ NaN0_3 + AgONC;$$

$$AgONC + NaONC \longrightarrow NaAg\,(ONC)_2;$$

$$NaAg\,(ONC)_2 + AgN0_3 \rightarrow NaN0_3 -f\ 2Ag\ (ONC).$$

Появление осадка гремучего серебра должно было бы служить показателем конца титрования. Но так как гремучее серебро заметно растворяется (в особенности в щелочной среде), то в качестве индикатора к титруемому раствору прибавляют шесть капель 0,IN раствора йодистого калия. Тогда малейший избыток серебра дает муть йодистого серебра.

Биркенбах и Зенневальд указывают, что точное определение гремучей кислоты в присутствии аммиака требует большого внимания, так как йодистое серебро склонно в этих условиях давать пересыщенные растворы. Поэтому в конце титрования рекомендуется раствор не взбалтывать, а давать возможность каплям азотнокислого серебра в месте падения медленно распространяться, чтобы вследствие местного большого избытка способствовать образованию зародышей распада перенасыщенного раствора.

Замена индикатора — йодистого калия — бромистым или хлористым калием дала худшие результаты, вероятно, из-за большой растворимости бромистого или хлористого серебра в щелочных растворах.

Биркенбах и Зенневальд анализировали растворы фульмината натрия при помощи титрования азотнокислым серебром и серно- ватистонатриевой солью, получились сходные результаты. Прибавка продуктов полимеризации гремучей кислоты в том и в другом случае не влияла на результат определения. При анализе фульминатов щелочных металлов иногда определяют содержание не только фульмината, но и щелочи. Прямое титрование щелочи кислотой дает неудовлетворительные результаты из-за быстрого гидролиза фульмината. Опыты, однако, показали, что такой фульминат в виде комплексного серебряного соединения нейтрален и достаточно прочен, так что присутствие его не влияет на титрование щелочи серной кислотой. Опыты производились с $NaAg(ONC)_2$. В качестве индикатора необходимо брать фенолфталеин, так как с метилоранжем конец титрования не ясен и щелочи идет больше. Объясняется это, по мнению Биркенбаха и Зенневальда, наличием в щелочных фульминатах примесей —■ продуктов полимеризации гремучей кислоты, которые различно относятся к индикаторам (фенолфталеину и метилоранжу) при титровании.

Следовательно, при анализе сначала титрованием 0,1N раствором азотнокислого серебра определяют содержание фульмината, а затем титруют щелочь 0,1N раствором H_2S0_4 с фенолфталеином.

Около 0,3 г гремучей ртути, взвешенной с точностью до 0,0002 г, помещают в сухую колбу емкостью 150—250 мл, растворяют в 50 мл раствора серноватистокислого натрия, который приливают из бюретки. Приливание раствора серноватистокислого натрия и растворение навески гремучей ртути не должно превышать 1 мин. Затем прибавляют 2—3 капли раствора метилоранжа и титруют раствором серной кислоты до получения розового окрашивания. Время, затрачиваемое на растворение и титрование навески гремучей ртути, не должно превышать 2 мин.

Параллельно, в тех же условиях, проводят контрольный опыт с тем же количеством раствора серноватистокислого натрия и метилоранжа. Количество миллилитров раствора серной кислоты, пошедшей на титрование в контрольном опыте, вычитают из общего количества раствора серной кислоты, пошедшего на титрование навески гремучей ртути.

Содержание фульмината x_4 (%) вычисляют по формуле

_ (V — У{) 0,00716-100 x_4 —
------------------- ,

где г — навеска гремучей ртути, г;

V—объем точно 0,1N серной кислоты, пошедшей на титрование навески гремучей ртути, мл; — объем точно 0,1N серной кислоты, пошедшей на титрование в контрольном опыте, мл;

0,00716—количество фульмината, соответствующее 1 мл точно 0,1 раствора серной кислоты, г.

Определение содержания ртути. Количественное определение ртути можно провести в растворе несколько разбавленной теплой соляной кислоты осаждением ее фосфористой кислотой в виде однохлористой ртути [127] или осаждением сероводородом в виде сернистой ртути. В последнем случае ее фильтруют в тигле Гуча и сушат при 110° С. Можно определить ртуть и электролитически, для чего к слабокислому раствору прибавляют немного азотной кислоты и электролизуют с сетчатыми электродами при 0,05—0,1 А и 3,5—5 В.

Лозанич [13] указывает следующий способ. 0,4—0,5 г высушенной при 75° С гремучей ртути осторожно нагревают с 2,5— 3,5 мл азотной кислоты (плотностью 1,40), спустя 10 мин доводят до кипения, которое продолжается до исчезновения окислов азота. Разбавляют водой и электролизуют на

холоде, начиная при 0,4 А и 1,9—2,0 В, а затем при 0,25 А и 2,6 В. Через б ч вся ртуть выделяется.

Солонина [21] рекомендует следующий способ электролиза. 1 г гремучей ртути смачивают 5 мл воды, приливают 5 мл H_aS0_4 (плотностью 1,84) и после нагревания в течение 1 ч на водяной бане приливают 10 мл $HN0_3$ (плотностью 1,52), затем все нагревают на водяной бане в течение суток до полного удаления $HN0_3$. После этого постепенно приливают воду до растворения образовавшегося осадка сернокислой ртути и сливают ее в платиновую чашку при помощи 175 мл 5%-ного раствора H_2S0_4. Платиновую чашку предварительно покрывают тонким слоем меди. Сила тока 0,5—1 А, при напряжении 3—3,5 В, время электролиза— около 20 ч.

Глава 2

АЗИДЫ

Уже с давних пор пытались заменить гремучую ртуть в капсюлях-детонаторах и ударных составах другими инициирующими взрывчатыми веществами. В значительной степени это вызывалось высокой стоимостью гремучей ртути, ее стойкостью, инициирующей способностью, дефицитностью металлической ртути, а также резким ухудшением ее взрычатых свойств под влиянием влаги и повышенного давления при прессовании.

Азид свинца впервые был получен в 1891 г. [82] при введении раствора ацетата свинца в раствор азида натрия или аммония. Позднее [83] его получили при действии азотистоводородной кислоты на соль свинца .В 1911 г. азид свинца был получен [275] при электролизе 3%-ного раствора азида натрия со свинцовым анодом. В 1919 г. было показано [65], что $Pb(N_3)_2$ образуется при электролизе раствора азида аммония в жидком аммиаке с температурой —67° С при использовании свинцового анода.

Первые серьезные изыскания по замене гремучей ртути относятся к 1893 г., когда в Шпандау (Германия) на военном полигоне были поставлены опыты [88] по применению солей азотистоводородной кислоты. Вследствие несчастного случая со смертельным исходом эти опыты были прерваны.

В 1907—1908 гг. были взяты патенты на применение азида серебра [294] и азида свинца [163]. Вскоре азид свинца нашел применение для снаряжения капсюлей-детонаторов для мирной промышленности, а во время первой мировой войны — и для военных целей.

В России исследованием способов получения и свойств солей азотистоводородной кислоты занимались А. А. Солонина в Артиллерийской академии (в 1910 г. вышла в свет его монография, посвященная азидам тяжелых металлов) и С. П. Вуколов в Морской научно-технической лаборатории (по записям в лабораторном журнале видно, что С. П. Вуколов занимался азидами с 1909 г.).

Исследованием способов получения и свойств азотистоводородной кислоты в России занимались также А. Сабанеев и Е. Деньгин в 1898—1899 гг. [28] и профессор Новороссийского университета С. М. Танатар в 1890—1902 гг. [262].

Необходимо отметить, что в течение ряда лет уже после некоторой экспериментальной проверки азида свинца многие высказывались против его применения. Так, в Германии Нейтцель в 1913 г., Цан в 1914 г. выражали сомнение в возможности применения азида свинца [199а].

В 1921 г. Каст [14, 170] подтвердил эти сомнения. В своей книге о взрывчатых веществах он писал, что большая чувствительность азидов тяжелых металлов исключает их применение в качестве взрывчатых веществ.

Далее он указывал, что чувствительность некоторых из этих солей (азиды ртути и меди, менее серебра и свинца), особенно в хорошо кристаллизованном состоянии (в больших кристаллах), в виде которых они выделяются из растворов, так велика, что иногда при малейшем соприкосновении, даже без видимой внешней причины, они детонируют сами по себе.

Такие взгляды на перспективы применения в капсюльном деле азидов тяжелых металлов, высказываемые крупными специалистами Германии, естественно, оказали свое влияние на отдельных военных специалистов дореволюционной России. Артиллерийский комитет и Комиссия по применению взрывчатых веществ в России неоднократно [12] рассматривали вопрос о применении азида свинца, но за время с 1910 по 1915 гг. окончательного решения принято не было.

В России первым применило азид свинца Морское министерство, которое по инициативе Морской научно-технической лаборатории в лице ее бывшего начальника С. П. Вуколова и сотрудника лаборатории Р. В. Мусселиуса, начиная с 1915 г., снаряжало азидом свинца капсюли-детонаторы для ряда морских боеприпасов; азид свинца приготовляли в Морской научно-технической лаборатории, а необходимый для этого азид натрия готовили в химической лаборатории университета. Взрыватели морских боеприпасов, снабженные азидными капсюлями-детонаторами, ни разу за время первой мировой войны не вызвали нареканий.

Военное министерство за годы первой мировой войны провело большие полигонные работы по изучению возможности применения азида свинца. В 1917 г. Артиллерийский комитет [13], разбирая вопрос о применении азида свинца в капсюлях-детонаторах для ручных гранат и снарядов 9-см бомбомета, отметил что желательно начать фабрикацию азидных капсюлей к трубкам образца 1916 г., к трубкам ружейных гранат, к капсюлям дистанционных трубок для нарезных ружейных мортирок, к трубкам образца 1915 г. и для взрывателей 10ДТ и 16ДТ.

С 1927 г. проводились работы по освоению производственных способов получения азида натрия и азида свинца. Нормальное заводское производство азида свинца началось с 1929 г.

В настоящее время во всех странах азид свинца является одним из основных инициирующих взрывчатых веществ, применяемых для снаряжения капсюлей-детонаторов.

Ниже приводятся наименования азида свинца в различных странах:

США — Lead azido (L. A.);

Франция — Azoture ou Nitrure de plomb; ФРГ и ГДР —
Bleiazid;
Италия — Azido di piombo, Azotidruro di piombo; Испания — Azida de plomo, Nitruro de plomo; Япония — Chikkaen.

Для получения азидов (солей азотистоводородной кислоты) существует несколько общих способов.

1. Растворение в водной азотистоводородной кислоте свеже- осажденных. окислов и гидратов окислов металлов, а также углекислых солей.
2. Обменное разложение растворимого в воде азида бария с сернокислыми солями металлов.
3. Обменное разложение растворимых в воде азидов (азида натрия и др.) с нитратами и ацетатами тяжелых металлов.
4. В 1959 г. было предложено [107] получать азиды некоторых металлов (бериллия, бора, магния, алюминия, кремния, галлия и олова) путем действия растворами азотистоводородной кислоты в эфире или тетрагидрофуране на гидриды металлов при низких температурах, т. е.

$$BH_3 + 3HN_3 \text{—»} B(N_3)_3 + 3H_2;$$

$$A1H_3 + 3HN_3 - A1(N_S)_8 + 3H_2;$$

$$SiH_4 + 4HN_3 \text{—♦} Si(N3)4 + 4H_2;$$

$$GaN_3 + 3HN_3 - Ga(N_3)_3 + 3H_2.$$

Структуры полученных азидов не были изучены.

Кроме того, азиды могут быть получены приемами, специфическими для каждой соли, которые разбираются ниже.

2.1. АЗОТИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

Азотистоводородная кислота (азоимид, азотоводородная кислота) впервые была получена Курциусом в 1890 г. [82]. Из всех известных соединений азотистоводородная кислота наиболее богата азотом и в отличие от аммиака, обладающего основными свойствами, является ярко выраженной кислотой, водород которой может быть замещен металлом.

Курциус в своей работе 1890 г. указывает, что как из аммиака и азотистой кислоты образуется азот $NH_3 + HN0_2 \text{—>} N_2 + + 2H_20$, так и из гидразина и азотистой кислоты должен получиться азоимид

$$H_2H_4 + HN0_2 \text{—} HN_3 + 2H_20.$$

Для разрешения этой задачи он избрал следующий путь. 136

В качестве исходного вещества Курциус применил гидразиды кислот $RCONHNH_a$, которые при взаимодействии с азотистой кислотой образуют соответствующие азомиды $RCON_3$, например,

$$\underset{\text{Бензоилгидразин}}{C_6H_5CONHNH_2} + HONO \text{—} \underset{\text{Бензоилазоимид}}{C_6H_5CON_3} + H_20.$$

При омылении щелочью бензоилазоимид расщепляется с образованием солей бензойной и азотистоводородной кислот:

$$C_6H_5CON_3 + 2NaOH \text{->} C_eH_5COONa + NaN_3 + H_20.$$

В первых опытах по получению азотистоводородной кислоты Курциус в качестве исходного продукта применил гиппу- рилгидразид

$C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$, который при обработке азотистой кислотой превращается в гиппурилазоимид $C_6H_5CONHCH_2CON_3$. Последний при действии едкого натрия разлагается с образованием азида натрия и натриевой соли гиппу- ровой кислоты, т. е.

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + 2NaOH —$$
$$— C_6H_5CONHCH_2COONa + NaN_3 + H_20.$$

При разложении азида натрия серной кислотой образуется азотистоводородная кислота

$$NaN_3 + H_2S0_4 — HN_3 + NaHS0_4.$$

Большое различие в свойствах аммиака и азотистоводородной кислоты обратило на себя внимание исследователей.

Д. И. Менделеев [19] в 1890 г. писал, что к числу блестящих химических открытий бесспорно относится открытие Курциуса, показавшего существование азоимида, пути его получения и аналогию этой азотистоводородной кислоты с галоидными кислотами.

В своих представлениях об азотистоводородной кислоте Д. И. Менделеев исходил из той мысли, что она может образоваться из аммиачных солей азотной кислоты путем выделения воды, подобно тому, как образуются амиды и нитрилы кислот. Менделеев писал, что необходимо исходить из ортоазотной кислоты

но^ NH₄O₄

HO—N = O и ей отвечающей двуаммиачной солиЫH₄0—N = O,

но/ HO /

которая, теряя четыре молекулы воды, даст азоимид HN_3, содержащий два атома азота из аммиака и только один атом из азотной кислоты, а водород принадлежит ортоазотной кислоте. Из этого, указывает Д. И. Менделеев, уже следует, что оставшийся водород должен иметь такой же характер, как в кислотах, а не такой, как в аммиаке.

Азотистоводородная кислота, по мнению Менделеева, аналогична также синильной кислоте. Он указывает, что водород приобрел в синильной кислоте слабо кислотный характер, очевидно, под влиянием азота и углерода, как кислотных элементов; водород же азотистоводородной кислоты, будучи связан только с таким явно кислотным элементом, как азот, должен приобрести свойства заменяться металлами еще в большей мере, чем водород синильной кислоты.

В заключение своей статьи Д. И. Менделеев отметил необходимость изучения азотистоводородной кислоты и ее производных.

Свойства азотистоводородной кислоты. Чистая безводная азостистоводородная кислота представляет собою бесцветную, легко подвижную, обладающую острым запахом жидкость плотностью 1,10 [139], температура кипения которой 37° С [16] и 35,7° С [139]; в любых соотношениях кислота смешивается с водой и спиртом. Температура затвердевания азотистоводородной кислоты —80° С [92]. Теплота образования газообразного азотистого водорода при постоянном объеме 70,9 ± ± 0,5 ккал/моль [139]. Молекулярная теплота образования жидкой (безводной) азотистоводородной кислоты при постоянном давлении 63,0 =t 0,6 кал [15] 16, молекулярная теплота разложения 67 кал [225]. Теплота

16 В последнее время в литературе [187] приводятся следующие данные: теплота образования газообразной азотистоводородной кислоты — 71,66 ккал/моль, теплота образования

растворения газообразного азотистого водорода в воде 9,73 кал/моль [139]. Коэффициент расширения азотистоводородной кислоты +0,0013 при температуре от 0 до 21° С. Зависимость между плотностью в жидком состоянии и температурой может быть выражена следующим уравнением: d_t = = 1,26 (1 + 0,00130 при *i* = 0^-20° С [139].

По Ганчу [144], азотистоводородная кислота является диме- ром, так как температура кипения ее (37° С) значительно выше, чем метилазида (20° С). Связь между двумя молекулами очень слабая.

Константа диссоциации азотистой кислоты HN_3 при 25° С выражается следующими данными [288]:

V	P.	$к.10^{-5}$
10	5-38	1-98
100	16-98	1-80
1000	45-97	1-66

Здесь *V* — объем раствора, содержащий 1 г/моль растворенного вещества;

(л — молекулярная электропроводность.

Азотистоводородная кислота имеет pH = 4,67. Уксусная кислота в значительной степени вытесняется азотистоводородной кислотой из уксуснокислых солей аммония, кадмия, хрома, ко- балта, никеля, ртути и натрия, при этом образуются соответствующие азиды. Подобное действие производит HN_3 на мышьяковистые соли кальция, меди, железа и калия. Азиды кадмия, свинца, меди и марганца не растворяются в HN_3.

Для азотистоводородной кислоты, кроме кислотной функции, характерна также окислительная функция. Взаимодействие ее с HI сопровождается выделением и образованием продуктов восстановления HN_3 — азота и аммиака. Восстановительная функция для HN_3 не характерна, но с некоторыми сильными окислителями она все же взаимодействует. В частности, азотистая кислота быстро окисляет HN_3:

$$HN0_2 + HN_3 — N_2 + №0 + H_20.$$

Безводная азотистоводородная кислота как в жидком, так и в парообразном состоянии, исключительно чувствительна к внешним воздействиям и взрывается с чрезвычайной силой. Еще в своих первых работах Курциус [83, 84] обращал внимание на большую чувствительность азотистоводородной кислоты и опасность обращения с ней. Так, когда сотрудник Курциуса Раден-хаузен вынимал из охладительной смеси трубку, в которой находилось 0,7 г безводной азотистоводородной кислоты, содержимое трубки взорвалось с большой силой. Образовавшиеся при этом весьма мелкие осколки стекла обладали такой силой, что пробили толстостенную стеклянную бутыль, стоявшую в отдалении, причем образовали два заметных, словно проткнутых иголкой, отверстия. Деннис и Ишем [92] указывают, что в одном опыте с азотистоводородной кислотой для более правильного парообразования в сосуд поместили кусочки стекла; произошел взрыв, разрушивший сосуд. Причиной, вероятно, было трение поднимавшихся пузырьков пара об острые края кусочков стекла.

В литературе [139] имеется указание, что жидкая (безводная) азотистоводородная кислота при длительном хранении в стеклянной посуде

жидкой азотистоводородной кислоты — 64,37 ккал/моль (при 25° С). По данным Россини, теплота образования при 25° С = —70,3 ккал/ моль.

16 $NaNH_2$— производное аммиака, в котором атом натрия соединен с аминогруппой (—NH_2). Правильнее называть $NaNH_2$—натрийамин.

становится более опасной в обращении. Предполагают, что это зависит от присутствия в посуде железа, извлеченного кислотой из стекла. Однажды произошел взрыв без причины старой жидкой азотистоводородной кислоты, хранившейся при —21° С. Особенно опасна азотистоводородная кислота в жидком виде в момент плавления или затвердевания. Следы примесей катализируют реакцию взрывного распада HN_3 [191]. Водород, азот и аргон препятствуют реакции взрывного распада HN_3. Наиболее ингибирующее действие оказывает водород [210].

Водные растворы азотистоводородной кислоты при обыкновенной температуре сохраняются продолжительное время без разложения; при кипячении азотистоводородная кислота не разлагается.

Водные растворы, содержащие более 65% кислоты HN_3, детонируют. Скорость детонации 70%-ного раствора HN_3 достигает 7300 м/с. Скорость детонации безводной HN_3 8100 м/с.

Азотистоводородная кислота (безводная и в виде водных растворов) обладает острым удушливым запахом и ядовита. Газообразный азотистый водород даже при слабых концентрациях вызывает головокружение, головную боль и раздражение слизистых оболочек. При попадании внутрь организма азотистоводородная кислота вызывает спазмы и поражает средце, легкие и центральную нервную систему. Газообразная HN_3, водный раствор ее и азиды действуют как протоплазменные яды [76].

При изучении термического распада безводной азотистоводородной кислоты было установлено [214], что при 290° С пары безводной кислоты HN_3 разлагаются с образованием азида аммония и азота, при этом на процесс распада азотистоводородной кислоты стенки прибора (пирекс) оказывали каталитическое действие. При температуре 306—330° С и давлении от 250 до 30 мм рт. ст. было найдено [139], что распад кислоты (без взрыва ее) при температуре выше 250° С происходит с измеримой скоростью. Чем больше отношение поверхности сосуда к объему, тем больше скорость реакции. В продуктах распада было найдено около 94% аммиака и азота и около 2% водорода. Исходя из теории свободных радикалов механизм образования аммиака при распаде HN_3 объяснялся наличием следующих реакций:

$$N_3H \to NH' + N_2;\quad NH' + N_3H \to N_2H_2 + N_2;$$

$$NH' + N_2H_2 — 2N_2 + H_2;$$

$$N_3H + N_2H_2 — NH_3 + 2H_2.$$

Аналогичный процесс распада HN_3 на аммиак и азот наблюдался [206] при прибавлении к 3%-ному раствору кислоты платиновой черни.

Значительное число исследований было посвящено изучению взаимодействия азотистоводородной кислоты с различными реагентами. Указание Оливери-Мандаля [206], что распад HN_3 сопровождается образованием реакционной иминной группы (свободного радикала) NH', было использовано исследователями для объяснения явлений, наблюдаемых при превращении азотистоводородной кислоты под воздействием различных реагентов.

Так, Шмидт в 1923 г., опубликовал работу [230], посвященную разложению азотистоводородной кислоты серной кислотой. Он нашел, что бензол ускоряет разложение и что в зависимости от' температуры, при которой проводится реакция, получаются различные продукты: при комнатной температуре главным продуктом реакции является сернокислый гидразин, а при температуре 60—70° С образуется с хорошим выходом

анилин. Исходя из предположения, что при разложении азотистоводородной кислоты образуется свободный иминный радикал (NH), который может присоединяться к реакционноспссобной группе, Шмидт добавил к реакционной смеси бензофенон $C_6H_5COC_6H_5$. В результате произошла весьма быстрая реакция с образованием бензани- лида. Позднее взаимодействие эквимолекулярных количеств HN_3 и карбонильного соединения в присутствии крепкой серной кислоты получило наименование реакции Шмидта [230]. Эта реакция представляет собой удобный случай получения аминов из карбо- новых кислот по схеме

$$RCOOH + HN_3 \qquad RNH_a + C0_2 + N_a.$$

Из альдегидов образуются нитрилы и формильные производные аминов, а из кетонов — амиды, т. е.

$$RCHO + \qquad RCN \text{ и } RNHCOH;$$

$$RCOR + HN_3 \qquad RCONHR + N_2.$$

С большим избытком азотистоводородной кислоты (два или больше молей) из альдегидов и кетонов образуются замещенные тетразолы

н чо N—N.
RCOR -f- $2HN_3$——|| Nc—R.
N—N<
R

Еще Курциус показал, что при взаимодействии между разбавленными водными растворами соляной и азотистоводородной кислот образуется хлористый аммоний и выделяется азот. Позднее эта реакция была подтверждена другими исследователями [92]. Смесь азотистоводородной и соляной кислот в водном растворе напоминает царскую водку. Она растворяет золото и платину.

Если кипятить водный раствор HN_3, содержащий НС1, выделяется хлор.

Сернистый водород при действии HN_3 распадается с выделением серы.

При взаимодействии гремучей кислоты с кислотой HN_3 вначале образуется формилазидоксим (азид формгидроксамовой кислоты), который изомеризуется в производное тетразола (оксите- тразол):

$H_ч$ N—N
C=NOH + HN_3-> >C=NOH-> IS ^CH.
^{N}»^{7} N-N/
\он.

Водные растворы HN_3 действуют на медь с образованием азида меди Си (N3)2, аммиака и азота [276]. Имеются сведения [66] о присутствии среди продуктов реакции гидразина. Также без выделения водорода действуют водные растворы HN_3 на цинк, железо, марганец, никель, образуя соответствующие азиды и выделяя азот, аммиак и небольшие количества гидразина [66]. Магний растворяется в кислоте с образованием азида магния, азота, водорода, аммиака и гидразина.

При взаимодействии закиси меди [276] с азотистоводородной кислотой образуется нестойкое азотистое соединение, которое взаимодействуя с избытком **HN_3,** переходит в азид окиси меди **Си $(N_3)_2$. Этот** окислительный процесс сопровождается восстановлением **HN_3** до аммиака и азота, т. е.

$$Си_20 + 5HN,\text{-}\ 2Си\ (N3)2 + H_20 + NH_3 + N_a.$$

Указанная реакция значительно ускоряется при действии света.

При обработке хлористой меди водным раствором HN_3 образуется азид меди CuN_3. При хранении азида закиси меди в маточном растворе он переходит в азид окиси меди $Cu(N_3)_2$.

Ультрафиолетовые лучи вызывают разложение HN_3, процесс распада кислоты протекает в различмых направлениях в зависимости от присутствия в водном растворе кислот или щелочей [130].

Если разбавленный раствор HN_3 с добавкой серной кислоты подвергать действию ультрафиолетовых лучей, то тотчас же замечается энергичное выделение почти чистого азота. В растворе находится гидроксиламин без следов гидразина. Кроме того, в растворе находится немного аммиака. Если же подвергать фотолизу водный раствор HN_3 без примеси кислот, то в результате происходящей реакции в растворе получается главным образом гидроксиламин, аммиак и немного гидразина. В газообразных продуктах находится только азот. Тенденция образования гидразина резче выступает при фотолизе щелочных растворов HN_3.

Лабораторные способы приготовления азотистоводородной кислоты. При получении азотистоводородной кислоты все операции следует вести в вытяжном шкафу. Если случайно вдохнуть пары кислоты HN_3, то появится ощущение тяжести в голове и для устранения этого рекомендуется выпить несколько миллилитров 96%-ного спирта.

Необходимо помнить, что азотистоводородная кислота— весьма мощное взрывчатое вещество, крайне чувствительное к внешним воздействиям. Без крайней необходимости не рекомендуется работать с безводной азотистоводородной кислотой, следует пользоваться ее водными растворами.

Получение безводной азотистоводородной кислоты

Деннис и Ишем [92] рекомендуют соблюдать следующие условия для получения безводной кислоты HN_3. В колбу *2* (рис. 2.1) поместить сухой азид калия и к нему из капельной воронки медленно по*каплям приливать разбавленную серную кислоту (1 : 2).

Через установку в это время по трубке 1 просасывается сухой, не содержащий углекислоты, воздух. Воздух уносит выделяющуюся азотистоводородную кислоту, проходит дальше через трубки *3,4* с хлористым кальцием и входит в приемник *6*, который находится в непосеребренном Дьюаровском сосуде и соединен трубкой с хлористым кальцием. Дальше идет колба *9* с абсолютным метиловым спиртом для улавливания следов кислоты HN_3 и трубка с хлористым кальцием. Установка расположена в вытяжном шкафу за ширмой из толстого стекла. Перед стеклом находятся две двойные стенки из дуба толщиной 5 см, высотой 1,8 м и шириной 0,9 м. Края стенок находятся на расстоянии 2,5 см

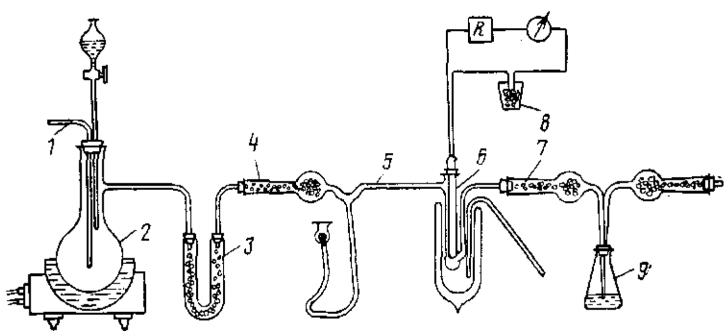


Рис. 2.1. Лабораторная установка для получения безводной азотистоводородной кислоты:

1 — трубка для ввода сухого воздуха; *2* — колба; *3, 4, 7* — трубки с хлористым кальцием; *5* — запорная трубка; *6* — приемник; *8* — контактная кнопка; *9* — колба с абсолютным метиловым спиртом

друг от друга, поэтому через полученную щель можно вести наблюдение. Экспериментаторы должны иметь перчатки, очки и для большей защиты — небольшое толстое стекло. Температура определяется термопарой из железа и константана.

При опыте в Дьюаровский сосуд наливают жидкий воздух. Азотистоводородная кислота сгущается в виде белой кристаллической массы на стенках сборника. При испарении жидкого воздуха она плавится и стекает вниз. Можно заморозить азотисто- водородную кислоту и плавить ее, наблюдая за показаниями гальванометра, соединенного с термопарой. Для опыта берут 3 г азида калия и получают 1,25 г безводной азотистоводородной кислоты.

Приготовление растворов азотистоводородной кислоты

Водный раствор азотистоводородной кислоты легко получать обработкой технического азида натрия серной кислотой. Не рекомендуется обрабатывать серной кислотой сухой азид натрия или его холодный раствор, так как при этом получается чистая азотистоводородная кислота (с температурой кипения 37° С), которая может конденсироваться в виде безводной жидкости или образовывать концентрированный водный раствор, чрезвычайно чувствительный к механическим воздействиям.

15 г азида натрия и 5 г едкого натрия (добавление едкого натрия препятствует образованию высоких концентраций азотистого водорода в холодном растворе) растворяют в 150 мл воды и помещают в перегонную колбу емкостью 250 мл, снабженную капельной воронкой и хорошим холодильником. Конец холодильника с помощью аллонжа соединяется с колбой для отсасывания, содержащей 500 мл воды. Трубку, ведущую к выходному отверстию тяги, присоединяют к боковому отростку колбы для отсасывания. Раствор в перегонной колбе доводят до кипения и добавляют по каплям 90 мл 40%-ной серной кислоты. Перегонку продолжают до тех пор, пока в перегонной колбе останется только около 50 мл раствора. Таким способом [23] можно получить азотистоводородную кислоту, содержащую около 3% азотистого водорода (0,6—0,7 N).

Азотистоводородную кислоту можно приготовить также действием щавелевой кислоты (или кремнефтористоводородной кислоты) [157] на растворы азида натрия. Вместо разложения азида натрия серной кислотой можно вести разложение стеариновой ^ кислотой [139]. Для этого в перегонную колбу помещают 25 г азида натрия, прибавляют 100 г чистой стеариновой кислоты, выкачивают воздух и нагревают на водяной бане до 80—90° С, при этом спокойно выделяется газообразная азотистоводородная кислота со скоростью, которую можно регулировать температурой.

Эфирный (безводный) раствор азотистого водорода [124]. Раствор 30 г азида натрия в 100 мл воды и 150 мл эфира помещают в колбу емкостью 500 мл, соединенную с холодильником и приемником. В приемнике, погруженном в баню со льдом, содержится 100 мл эфира. Реактор снабжен также капельной воронкой, которая опущена ниже поверхности раствора, через нее медленно вводят 30 мл колцентрированной серной кислоты. Большую часть азотистого водорода и эфира перегоняют в приемник во время прибавления кислоты. Остаток легко перегоняют при нагревании колбы на паровой бане. Эфирный дистиллат высушивают над хлористым кальцием и затем снова перегоняют.

Хлороформенный или бензольный раствор азотистого водорода [63]. В большой трехгор- лой колбе, снабженной капельной воронкой, термометром, мешалкой и газоотводной трубкой, приготовляют пасту из равных массовых количеств технического азида натрия и теплой воды. К этой пасте прибавляют хлороформ или бензол (около 40 мл на каждые 6,5 г азида натрия) и охлаждают смесь до 0° С. При перемешивании смеси и охлаждении прибавляют по каплям концентрированную серную кислоту (1 моль серной кислоты на 2 моля азида натрия). Температура при этом не должна повышаться выше 10° С. После прибавления рассчитанного количества серной кислоты смесь охлаждают до 0° С, декантируют слой органического растворителя и сушат его безводным сульфатом натрия.

Для определения концентрации хлороформенного или бензольного раствора азотистоводородной кислоты пипеткой отбирают (не набирать пипеткой через рот!) несколько миллилитров раствора в колбу с притертой пробкой, встряхивают в 30—50 мл дистиллированной воды и титруют раствором щелочи. Обычно концентрация азотистоводородной кислоты составляет 4—10%.

2.2. СТРОЕНИЕ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

В течение длительного времени ведется дискуссия по вопросу о строении азотистоводородной кислоты и азидов.

Кекуле [171], разбирая работы Грисса по получению диазо- бензолимида $C_6H_5N_3$ через диазобензолпербромид, для диазобен- золимида предложил следующую формулу строения:

N
$C_gH_5N($ ‖ .
\N

Кекуле считал, что такая формула строения объясняет прочность диазобензолимида и анилина, получаемого из него путем восстановления водородом.

Фишер [114], исходя из своих работ по получению азидов из производных нитрозогидразина, также высказывался в пользу циклической формулы для HN_3:

/NH, /N
R-N(- H_20 + R-N< ‖ .
\NO \N

Тиле [265], изучая строение диазосоединений, пришел к убеждению, что азиды являются аналогами алифатических диазосоединений, и для HN_3 предложил линейную формулу строения

H — N = N = N.

В подтверждение своего мнения Тиле приводит следующие доказательства: 1) если бы азотистоводородная кислота имела циклическое строение, то при восстановлении ее должен был образоваться триимид, однако вместо него образуются аммиак и азот, что, по мнению Тиле, понятно, если исходить из линейной формулы строения

н — N = N = N-»HN = N — NH_2 -> NH_3 + N_2.

Реакция HN = N = N —» HN = N — NH_2 аналогична реакции =C=N = N—> =C=N—NH_2 вещество же с группой HN = N— всегда распадается с выделением азота;

2) при проведении реакции азидов с магнийорганическими соединениями (реакция Гриньяра) образуются диазоаминосоеди- нения

RN_3 + RiMgl — RN(Mgl)N=NR_X —» RNH—N = NR_X + Mgl (OH).

Линейная формула строения легко объясняет образование диазоаминосоединений R—N=N= N —» R—N = N—N—R.

I

H

Форстер [117] подвергнул критике возражения Тиле против циклической формулы строения азотистоводородной кислоты. По Тиле, азотистоводородная кислота образуется из нитрозогид- разина путем перемещения нитрозогруппы:

/ NH R—N—N—N0

R—N—NH_2— R-N(1 _ ! | —

I ^N NOH H H

NO

— R—N=NEEN + $H_2$0.

По Форстеру, если принимать образование циклической формулы

/NH R-N(| ,

^x NOH

то проще и естественнее ожидать перехода ее в циклическую же /^N группировку R—N/ , чем в линейную R—N=N = N.

По Форстеру, доказательства, приводимые Тиле в пользу линейного строения азидной группы, не являются строгими и, по- видимому, целиком основываются на аналогии, местами ошибочной.

Строению азотистоводородной кислоты ряд статей посвятил Туррентин [276]. На основании работ Фишера по окислению гидразина, указывает Туррентин, азотистоводородной кислоте

/N

придается строение H—N^ || . Эта формула не имеет подобных

\N

среди других азотистых соединений ставит эту кислоту в особое положение. Азотистоводородную кислоту считают также аналогом галоидоводородных кислот, что, по мнению Туррентина, основывается больше на аналогии в растворимости солей этих кислот, чем на их реакциях.

В самом деле, исследуя действие многих металлов на азотистоводородную кислоту. Туррентин нашел, что при этом выделяются азот и аммиак (иногда появляется гидразин), водорода же не получается. Кроме того, для металлов, способных давать продукты нескольких степеней окисления при взаимодействии с азотистоводородной кислотой, получают производные, где металл имеет высшую валентность (причем также образуются азот и аммиак). Наконец, азотистоводородная кислота в присутствии соляной кислоты растворяет платину (выделяются азот и аммиак).

Сопоставляя все это, Туррентин приходит к выводу, что по своим свойствам азотистоводородная кислота сходна с азотной кислотой, что видно из нижеприведенных реакций (М со штрихом — валентность металла):

(M" + $3HN_3$ - M" $(N_3)_2$ + N_2 + NH_3;

1 3M" + $8HN0_3$ — 3M" $(N0_3)_2$ -f 2NO + $4H_2$0;

| M2O + $5HN_3$ -» 2M" **(N3)2** + N2 + NH_3 + $H_2$0;

($3M2O + 14HN0_3$— $6M'' (N0_3)_2 + 2NO$ -f $7H_20$; j

H_2S+HN_3^S + $N_2 + NH_3$; 1 $3H_2S + 2HN0_3$ -»3S + 2 NO + $4H_20$;

I Pt + $2HN_3$ + 4HC1 -» $PtCl_4 + 2N_2 + 2NH_3$;

1 3Pt + $4HN0_3$ + 2HC1 — $3PtCl_4$ + 4NO + $8H_20$.

При всех этих реакциях водород не образуется. В том и другом случае выделяется атом азота, но в одном случае он находится в соединении с атомами азота, в другом — с атомом кислорода. Кроме того, в одном случае образуется аммиак, в другом — сходная с ним вода.

Ввиду такой аналогии в реакциях с азотистоводородной и азотной кислотами, Туррентин предлагает для азотистоводородной кислоты формулу HN = N = N, сходную с общепринятой формулой

для азотной кислоты HO—N . Здесь пятивалентный атом
^O

азота соединен в первом случае с азотом, а во втором — с кислородом. Гидроксильная группа OH в молекуле азотной кислоты заменена в молекуле азотистоводородной кислоты имидной группой.

В результате, по мнению Туррентина, азотистоводородная кислота может рассматриваться как азотирующее вещество, подобно тому, как азотная кислота рассматривается как окислитель.

Формула строения азотистоводородной кислоты и ее производных R—N=N = N отвечает взглядам Д. И. Менделеева, который, разбирая природу HN_3, говорит, что в ней два атома азота от аммиака и только один атом от азотной кислоты.

Франклин [119] приводит ряд факторов, подтверждающих взгляды Менделеева и Туррентина. На основании этого представления HN_3 можно было бы получить аммонолизом по реакции

$H0N0_2 + 2NH_3$ -> HN=N = N + $3H_20$

или

$K0N0_2 + 2NH_3$ KN =N = N + $3H_20$.

Однако нет данных, подтверждающих, что аммонийная или калийная селитра при нагревании в жидком аммиаке дают азоти-

стоводородную кислоту. Между тем известно, что азид калия вместе с едким калием образуются при нагревании азотнокислого калия и амида калия в жидком аммиаке при 80—90° С. При 130— 140° С выход лучше и реакция протекает быстрее. При этом, по мнению Франклина, происходит реакция

$KON0_2 + 3KNH_2$ — K—N = N = N + 3KOH + NH_3.

При более высокой температуре (200° С и выше) выделяется азот и выход азида калия уменьшается.

Гаркер [66] при применении избытка амида калия получил выход азида калия до 75% (теоретического). С азотнокислым свинцом и амидом калия в избытке получали выход до 80% азида свинца. Опыты вели в запаянной стеклянной трубке.

Ганч [145] выступил противником взглядов Франклина на строение азотистоводородной кислоты и ее солей. Изучая абсорбционные спектры

азотистоводородной кислоты и ее сложных эфиров, он высказался в пользу циклической формулы строения HN_3 и против уравнения образования азида калия, предложенного Франклином (см. выше).

Вопрос о строении азотистоводородной кислоты и ее производных решался различными способами. Здесь прежде всего необходимо указать на применение для его разрешения выдвинутого Сегедином [106] понятия о «парохоре», для которого он предложил формулу, связывающую относительную молекулярную массу с величиной поверхностного напряжения:

где р — парохор;

м — относительная молекулярная масса вещества; *D* — плотность вещества в жидком состоянии; *d* — плотность паров вещества при той же температуре; у—величина поверхностного напряжения. Линдеман и Тиле [181] применили парохор к изучению строения азотистоводородной кислоты. Были взяты различные органические производные азотистоводородной кислоты, стойкие в жидком состоянии, определены для них плотности и найдены величины поверхностного напряжения; плотностью пара пренебрегли, так как определения велись при нормальной температуре. Были получены следующие результаты:

Азидоуксусный эфир	... 19,0	1,1263	34,11	277,0
Азид ацетона	... 18,5	1,1228	39,33	220,9
Фенилазид........	... 21,5	1,0959	36,66	267,3
о-Толилазид	... 22,2	1,0709	35,73	303,8
п-Толилазид	... 22,5	1,0527	34,78	307,0

Затем, для этих же соединений были вычислены значения паро- хора для следующих формул строения:

/N

R—N=N=N R—N=N=N R—N=N=N R—N[7]

\N

	IV	Ш	п	I	Найдено
Аизидоуксус-ный эфир	281,2	281,4	306,2	276,0	277,0
Азид ацетона	225,4	225,6	250,4	220,5	220,9
Фенилазид	272,3	272,5	297,3	267,4	267,3
О-Толилазид	311,3	311,5	336,3	306,4	303,8
П-Толилазид	311,3	311,5	396,3	306,4	307,0

Из сравнения найденных и вычисленных значений парохора

видно, что наилучшее совпадение этих значений получается для циклической формулы.

Сиджвик [235], разбирая исследования Тиле и Линдемана, указывает, что их данные недостаточно убедительны для того, чтобы предпочесть циклическую формулу строения азотистоводородной кислоты, так как разница между вычисленными значениями парохора азидной группы N_3 для кольчатой и открытой формул невелика в процентном отношении ко всему значению парохора.

Сиджвик считает, что различие в летучести соединений может помочь разрешению вопроса о структуре. При одинаковом составе разное строение изомеров значительно сказывается на температуре кипения, например, CH_3ONO кипит при 12° С, CH_3N0_2—при 10ГС, $(CH_3)_2NOCH_3$— при 30° С и $(CH_3)_3NO$— при 180° С. Если азиды имеют кольцатое строение, то, по мнению Сиджвика, они должны кипеть при температурах приблизительно тех же, что и соответствующие хлористые или бромистые соединения. При линейном строении их температура кипения должна лежать значительно выше, чем для соответствующих хлористых или бромистых соединений и быть ближе к нитросоединениям.

Сопоставив температуры кипения органических азидов и соответствующих галоидо- и нитропроизводных и найдя, что температуры кипения азидов лежат между температурами кипения соответствующих бромюров и йодюров и значительно ниже температуры кипения соответствующих нитропроизводных, Сиджвик приходит к выводу, что для азидов должна быть принята циклическая формула строения азидной группы.

На основании рентгенографических исследований циануртриазида Сэттон [257 J считает для азидной группы наиболее приемлемой линейную формулу.

Предполагая, что данные о дипольном моменте азидопроизводных смогут осветить вопрос о строении азидной группы, многие исследователи работали в этом направлении.

Бергман и Шютц [47] определяли ДиполЬные моменты для нескольких органических азидов в бензоле при температуре 17,6— 23,3° С. Они нашли: для фенилазида 1.55D, хлорфенилазида 0,47D, п—бромфенилазида 0,64D, п-нитрофенилазида 2.69D. Из полученных данных они сделали вывод, что азидная группа имеет строение N = N = N.

Сиджвик, Сэттон и Томас [236] исследовали дипольные моменты для фенил-, п-толил-, *п*-хлорфенилазида и диазометана, а также для фенилизоцианата и л-хлорфенилизоцианата.

Были получены следующие результаты для:

$C_eH_5N_3$- 1.55D; $(CH_5)_2CN_2$— 1,420; n-$C_eH_4ClN_3$ —

0,33D; n-$C_6H_4(CH_3)_2CN_2$ — 1.69D; n-C_6H_4ClNCO — 0.84D; n-

$C_6H_4N_3CH_3$ — 1.96D; n-$(C_eH_4Cl)_2CN_2$ — 0,62D; C_6H_5NCO —

2,23D.

Во всех случаях производные толила имеют наибольший дипольный момент, а производные п-хлорфенила — наименьший.

Сиджвик [30] считает, что строение азидов определяется тремя формулами:

/N .
R—N^x |1 ; R—N=N=r±N; R—N<—N = N.
do (Ш)
(i)

Формула (I) должна обладать незначительным моментом вследствие симметрии кольца, а формулы (II) и (III) содержат координационные связи, поэтому их моменты должны быть велики, и, очевидно, иметь различное направление.

Данные по определению дипольных моментов показывают, что азидная группа имеет момент около 1,5D, причем отрицательный конец удален от бензольного кольца. Тем самым, по мнению Сиджвика и др., подтверждается

кольцевое строение. Из трех формул, приведенных выше, формула (III) невозможна, потому что направление момента заведомо неправильно. В дальнейшем Сиджвик приходит к заключению, что ион азида [N_3] имеет линейную структуру, а группа N_3 в ковалентных соединениях построена в виде кольца (цикла).

Кранстон и Ливингстон [81] провели сравнительные испытания некоторых физических свойств азидов калия и натрия, с одной стороны, и цианатов калия и натрия, с другой, и обнаружили очень близкое сходство между ними; по их мнению, это указывает и на сходство в структуре.

Гюнтер и Першке [140] скептически отнеслись к выводам Кранстона и Ливингстона. Они считали, что на физические свойства ионов в растворе сильно влияет характер растворителя, и поэтому сомневались в достоверности выводов, сделанных Кранстоном и Ливингстоном.

Вопрос о строении азидной группы N_3 пытались разрешить Эрленмейер и Лео [105], использовав для этого электронную теорию. Значительное сходство в ряде свойств, наблюдающееся у азота и окиси углерода, по их мнению, обусловливается тем, что обе молекулы N_2 и CO имеют одинаковое число электронов (CO = = 6 + 8), (N_2 = 7 + 7). Поэтому можно ожидать известного сходства между группами N = N=N (21 электрон) и 0=C=N (21 электрон), а также между азотистоводородной кислотой N = N=NH (22 электрона) и диазометаном N = $N=CH_2$ (14 + 6 + + 2 = 22 электрона). Действительно, это наблюдается при сравнении кристаллографических данных для азида калия и цианата калия KCNO. Азотистоводородная кислота и диазометан дают сходные реакции, например, по Штаудингеру, при присоединении фосфинов. Сходство между N_3 и *CNO к* между HN_3 *и* CH_2N_2, по Эрленмейеру и Лео, указывает на то, что N_3 имеет линейное строение.

Гендрикс и Паулинг [156], изучая строение азидов натрия и калия при помощи лг-лучей, *пришли к заключению,* что расположение атомов азота в ионе N_3 линейное, а не кольчатое.

Гендрикс и Паулинг определили размеры ячейки элемента и межатомные расстояния в азиде натрия. Они нашли их равными
1,17 А.

Февель [120] определил расстояние N—N, которое равно 1,15 ± 0,016 А. Однако Бассьер [44] указал, что азид иона в NaN_3 асимметричен с расстояниями между атомами азота 1,1 и 1,26 А.

Герцберг, Патат и Ферлегер [156], исследуя спектр колебаний газообразной азотистоводородной кислоты в инфракрасном свете, нашли, что атомы азота в молекуле азотистоводородной кислоты лежат на одной прямой очень близко друг к другу, а атом водорода не лежит на этой прямой. Азотистоводородной кислоте они приписывают следующие формулы стрения:

п
N—N—N f N—N——N.

Кнегг [174] при изучении строения циануртриазида с помощью х-лучей показал, что H расположение атомов в молекуле соответствует формуле /

N=N=N
C
(П +_
N N C C—N = N = N.
4n/

N=N=N—C

Энглер и Кольрауш [104] исследовали спектр Рамана для азотистоводородной кислоты и пришли к выводу, что она имеет линейное строение.

Паулинг и Броквей [211], изучая строение метилазида методом электронной дифракции, пришли к выводу о линейном строении азидной группы. Они нашли, что метилазид существует в виде одной из двух электронных структур. Спектр комбинационного рассеяния метилазида также подтверждает формулу с открытой цепью [176]

/N=N=N' /N—N = NI H_3C^7
H_3c^7

Положения атомов и расстояния между ними следующие:

H_3C—N—N—
N 1,47 1,26 1,0A

В 1940 г. Эйстер [108] исследовал методом электронной дифракции спектр колебаний жидкой азотистоводородной кислоты. Он нашел, что азотистоводородная кислота может иметь одну из двух структур:

/N=N=N_X /N—N = NI
H^7 или W

Им даны следующие параметры для молекулы азотистоводородной кислоты:

Расстояние H—N_1=1,012A.; Nx N_2

N_3 N_x-N_2 = 1,241 A;

/a N_a—N,= 1.128A;

H /_a = 110°52".

В 1945 г. Делай, Дюваль и Леком [90] с помощью инфракрасного абсорбционного спектра изучали структуру и виды вибрации иона азида в металлических азидах. Для исследования ими были выбраны азиды натрия, меди, серебра, ртути, таллия и свинца. По интенсивности полос спектра авторы пришли к заключению, что существуют две линейные структуры для иона азида— симметричная и несимметричная. Ими были также измерены расстояния между атомами азота для одинарной, двойной и тройной связей, они равны для:

	Расстояние, А
N—N	1,35—1,54
N=N	1,2—1,4
N = N	1,1—1,3

Начиная с 1952 г. Клузиус выполнил ряд работ [78] по исследованию строения азидов. Он получил из фенилгидразина и азотистой кислоты с меченым атомом азота ($HN^{15}0_2$) меченый фенил- азид. Последний перевел с помощью фенилмагнийбромида в диа- зоаминобензол, который путем восстановления расщепил на анилин и аммиак. В зависимости от строения фенилазида (циклическое или линейное) должно получаться различное распределение изотопа N^{15} между анилином и аммиаком. Изотопный анализ показал, что с результатами опытов согласуется лишь линейное строение.

В настоящее время большинство исследователей считает, что как ион Ng, так и группа —N_3 в ковалентных соединениях имеют линейное строение и азиды могут существовать в виде стабильной .. + - .. + формы R—N=N = N и в виде реакционной формы R—N—N = N.\

2.3. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Азиды щелочных металлов

Азиды щелочных металлов при нагревании разлагаются с выделением азота и металла, причем способность разлагаться при нагревании у них уменьшается с увеличением атомной массы металла. Все азиды щелочных металлов в воде растворяются, при этом с увеличением атомной массы металла растворимость их повышается (аналогия с хлористыми металлами). Водные растворы азидов щелочных металлов имеют слабую щелочную реакцию.

А з и д л и т и я LiN_3 получается при взаимодействии серно-кислого лития $LiS0_4$ с азидом бария Ba $(N_3)_2$ в водном растворе. При испарении раствора получаются бесцветные кристаллы, которые перекристаллизовывают из небольшого количества воды и высушивают над серной кислотой [83].

Деннис и Бенёдикт [93] получили соль состава LiN_3H_20 при нейтрализации гидрата окиси лития азотистоводородной кислотой и испарении раствора на воздухе. При хранении эта соль выделяет азотистоводородную кислоту. При нагревании соль сначала теряет воду, а потом взрывается. При длительной сушке над концентрированной H_2S0_4 азид лития обезвоживается полностью.

Хот и Пил [157] получили азид лития при взаимодействии NaN_3 с хлористым литием. Франкенбургер и Циммерман [119а] получили LiN_3, пропуская азот, не содержащий кислорода, над литием, нагретым до 500—600° С.

В 1957 г. азид лития был получен [159] в виде бесцветных кристаллов высокой степени чистоты (99,5%) при растворении азида натрия и сульфата лития в воде с добавлением 96% этанола. Профильтрованная смесь была выпарена почти досуха на водяной бане и затем при 80° С.

Безводный LiN_3 можно получить [66] при взаимодействии металлического лития с раствором азида аммония в жидком аммиаке.

В 1954 г.при испарении и сушке смеси эфирных растворов избытка HN_3 и $LiBH_4$ получен литийборазид $LiB(N_3)_4$, представляющий собой твердое вещество, белого цвета, растворимое в эфире, легко гидролизуемое и очень чувствительное к удару [289].

Азид лития растворим в воде (в 100 г воды при 16° С растворяется 66,41 г и при 10° С — 36,1 г), в абсолютном спирте (20,26 г при 16° С) и нерастворим в абсолютном эфире [83].

Азид лития при нагревании на металлической пластинке сначала плавится, потом взрывается с карминово-красным светом. При взрыве в сухом состоянии получается яркий свет, как от магния. Температура вспышки LiN_3 для навески 0,02 г при 5-секундной задержке 245° С [295]. Энергия активации азида лития 19,1 ккал/моль, нормальная энтальпия образования кристаллического азида лития — 2,58 ккал/моль при 25° С [107], энергия решетки — 194 ккал/моль при 25° С [132]. К удару азид лития не чувствителен. Скорость детонации 990 м/с [61].

Азид натрия NaN_3 получается при нейтрализации раствора едкого натрия азотистоводородной кислотой с последующим выпариванием полученного раствора или осаждении спиртом. Кроме того, существуют специальные способы получения азида натрия (см. ниже).

Азид натрия хорошо растворяется в воде. В 100 г воды при 10° С растворяется 40,16 г, при 15,2° С—40,7 г, при 17° С — 41,7 г азида натрия. Температура кипения насыщенного водного раствора азида натрия равна 110,5° С.

Азид натрия очень хорошо растворяется в жидком аммиаке [121]. На этом основании в американском патенте 1952 г. [286] рекомендуется очищать технический азид натрия растворением его в жидком аммиаке с последующим отделением нерастворимых примесей и удалением аммиака. В патенте указывается, что после двукратной очистки из аммиака можно плучить азид натрия 99,5%-ной чистоты.

Следует отметить, что значительно раньше сотрудники физико-химического института им. Карпова Плесков и Моносзан обратили внимание на растворимость азида натрия в жидком аммиаке и это обстоятельство использовали в своей работе по получению азида натрия (см. с. 193).

Растворимость азида натрия в ацетонег, хлороформе, гексане, циклогексане, четыреххлористом углероде, трихлорэтилене, этил- ацетате при 25° С менее 0,005 г в 100 мл раствора [237].

В этиловом спирте при 0° С растворяется 0,22 г в 100 мл растворителя и 0,46 г при кипении раствора. Растворимость в метаноле при 25° С равна 2,48 г на 100 мл раствора [213].

Растворимость азида натрия в воде в присутствии растворенных в ней других солей или гидратов окислов щелочных металлов уменьшается. Растворимость азида натрия в щелочных растворах при различных концентрации и температуре выражается следующими данными:

Концентрация раствора щелочи, %	10	20	30	41	41	50	50
Температура, °С	19,6	19,0	21,0	19,4	104,0	17,0	104
Растворимость азида натрия, %.......	23,3	17,0	9,5	3,7	8,0	2,0	6,9

Как видно, растворимость азида натрия уменьшается с повышением концентрации раствора щелочи. С повышением температуры растворимость азида натрия увеличивается, а в концентрированных растворах достигает определенного предела, после чего начинает снижаться.

Уменьшение растворимости азида натрия в воде с увеличением в растворе концентрации гидрата окиси натрия используется в производстве азида натрия для выделения последнего. В 100 г абсолютного спирта при 16° С растворяется 0,315 г NaN_3; в абсолютном эфире азид натрия не растворяется.

Вольгемут исследовал систему H_20—NaN_3 и выделил кристаллогидрат NaN_3-$3H_20$ [302].

В лабораторной практике в целях очистки азид натрия перекристаллизовывают из воды и высушивают в эксикаторе над серной кислотой. Перекристаллизацию рекомендуется проводить два раза, упаривая водные растворы азида натрия или осаждая азид натрия из небольшого количества водного раствора спиртом или ацетоном. При этом получается продукт с содержанием NaN_3 не ниже 99,9%.

Азид натрия *негигроскопичен, нелетуч, при хранении на* воздухе масса за первую неделю увеличивается на 0,6%; от удара не взрывается. При нагревании на металлической пластинке плавится, при высокой температуре слабо вспыхивает с ярко-желтым светом (при 330° С в капилляре не изменяется). При слабом нагревании до температуры выше 330° С азид натрия может взорваться. В условиях глубокого вакуума азид натрия начинает разлагаться при 275° С [256, 268] с выделением азота. Плотность NaN_3 при 25° С равна 1,8473 [50, 47], удельная теплоемкость при 0—100° С равна 0,2934 кал/г [228]. Слабо выраженные взрывчатые свойства азида натрия могут быть объяснены его сравнительно малой эндо- термичностью. Теплотао бразования азида натрия —92 кал/г, в то время как теплота образования азида свинца — 455 кал/г [188].

Вест [288] определял электропроводность растворов NaN_3 при 25° С с помощью прибора Кольрауша, при этом получил следующие результаты:

V	И	V	
32	100,8	10	94,9 ю около 109
64	102,9	100	104,1
128	104,8	1000	108,9
256	105,5		
512	107,2		
1024	107,9		
2048	107,8		

По данным Денниса и Бенедикта [93], азид натрия можно расплавлять и держать несколько часов в расплавленном состоянии, при этом азид натрия не разлагается.

Термическое разложение. Ваттенберг показал [284], что при нагревании азида натрия до 250° С и выше до начала разложения образуется нитрид натрия Na_3N.

Гарнер и Марке [125] исследова-ли термический распад азида натрия по способу Гарнера и Хэйлса [8]. Для опытов применяли кристаллы массой 1—3 мг. Опыты проводили как в вакууме при температуре 257—365° С, так и в парах натрия. При опытах в вакууме получали кривые периодов распада, из которых было видно, что вначале происходит период медленного распада, затем быстрого с постоянной скоростью. Кристаллы азида натрия распадаются на отдельные части, окрашенные в желтый цвет.

Азид натрия испытывали в парах натрия при повышенной температуре; каталитическое действие паров натрия небольшое. Энергия активации равна 10—34 ккал/моль при температуре 365° С [125, 81, 78] и 20—50 ккал/моль при температуре выше 365° С.

Позднее термический распад NaN_3 исследовал Иоффе [167], а также Томпкинс и Якобе [164].

Влияние радиации. Мюллер и Броус [196] изучали действие бомбардировки электронами азида натрия. С этой целью азид натрия помещали в трубке с вакуумом до 10^{-6} мм и над ним производили электрический разряд при различном напряжении тока. Азид натрия при этом распадался. Скорость распада определялась по измерению давления выделившегося азота. До 11,75 зВ распада не было, около 12 эВ распад начинал усиливаться, потом с известного момента постепенно падал до минимума. Такие минимумы наблюдались при 15,5 эВ, 23,5—24,0 и 27,5 эВ. По мнению Мюллера и Броуса, это падение скорости распада обязано своим происхождением столкновениям электронов с абсорбированными молекулами азота на поверхности азида натрия.

Мюллер и Броус, кроме того, изучали действие света на азид натрия. Они нашли, что при полном освещении дугой ртутной лампы азид натрия быстро разлагается со скоростью, пропорциональной интенсивности ультрафиолетового облучения. При облучении рентгеновскими лучами и бомбардировке медленными нейтронами [150, 222] азид натрия становится коричневого цвета.

Позже было показано [151], что азид натрия, облученный при комнатной температуре и ниже, вначале имеет бледнозеленое окрашивание и позднее при хранении в течение нескольких часов при комнатной температуре становится коричневым.

Токсичность. Вскоре после открытия Курциусом азотистоводородной кислоты возник вопрос [182] о возможности использования солей азотистоводородной кислоты подобно нитритам и нитратам в качестве источника азота для питания растений и образования белковых веществ растительных клеток. Для выяснения этого были проведены интересные исследования над различными растениями, бактериями, плесенью, инфузориями, некоторыми низшими формами животных и, наконец, над мышами и щенками. Во всех случаях было

найдено, что азид натрия в очень малых концентрациях губителен для организмов. При впрыскивании 0,1 мг раствора азида натрия под кожу мыши она погибала через несколько минут. Азид натрия более токсичен, чем азид свинца, и рассматривается как яд более токсичный, чем органические азиды [226, 109].

Большой интерес представляет выдвинутый в 30-х гг. вопрос об активности азида натрия. Как упоминалось выше, Шмидт [230] указал изящный способ перехода от кислот к аминам. Этот способ состоит в действии раствора азотистоводородной кислоты в бензоле или хлороформе на растворы органических кислот в концентрированной серной кислоте. Позднее для этой цели применяли способ, разработанный Негели с сотрудниками [199]; хлорангидриды кислот в индифферентном растворителе (например, в бензоле) при кипячении с твердым азидом натрия переходят в изоиианаты с отщеплением азота; последние (без выделения) омыляются дальше в амины. В первой своей фазе этот процесс сходен с наблюдениями Шретера, которому удалось с техническим азидом натрия очень простым способом получить метил-, хлор- метил-, гексил- и фенилизоцианаты.

Между наблюдениями Шретера и Негели существует противоречие. В то время как у Шретера с азидом натрия реакция шла быстро и гладко, у Негели с техническим азидом реакция шла вяло, часто незаметно, и он вынужден был для своих опытов приготовить чистый азид натрия по Тиле и Штолле [266] из гидразина. Подобное расхождение в активности между техническим азидом и азидом натрия, приготовленным по Тиле и Штолле, установил и Неллес [200]. Он очень просто разъяснил это противоречие. Шретер для своих опытов применял технический азид натрия, приготовлявшийся в то время по Тиле, тогда как в последнее время азид натрия готовится по Вислиценусу и его брал Негели для своих опытов. Неллес указывает, что азид натрия, очевидно, содержит какие-то примеси, препятствующие реакции. Попытки найти эти примеси успеха не имели. Неллес установил, что эти примеси не удаляются даже тогда, когда из подобного азида получают азотистоводородную кислоту и ею насыщают едкий натрий. Неллес сделал чрезвычайно интересное заключение, что техническому азиду натрия можно придать активность препарата Тиле простым способом: растереть его с небольшим количеством гидразина, который затем удалить растворением полученного продукта в воде и осаждением ацетоном.

Для определения активности азида натрия отщепившийся азот измеряли в аппарате Негели при взаимодействии с различными хлорангидридами кислот.

Чтобы выработать лучший способ получения активного азида натрия, Негели и Фогт-Маркус [199] провели ряд опытов, варьируя способ Тиле. Был приготовлен метилат натрия из 375 мл метилового спирта и 35 г металлического натрия; 37 мл его смешивали с 5 г гидразин-гидрата, 18 г амилнитрита и 50 мл абсолютного эфира в различных условиях. Смесь оставляли за 24 ч, затем отсасывали образовавшийся азид и высушивали его при 90° С. Чтобы определить активность полученного азида натрия, около 2 г его и 3 г хлористого бензоила растворяли в 20 мл бензола, опре-

деляли количество выделяющегося азота в зависимости от времени. Опыты показали, что активный азид натрия всегда образуется, когда свежеприготовленный метилат натрия без предварительного охлаждения (при температуре 25—35° С) сразу смешивается с другими реагентами.

Очень хорошие результаты получаются, когда к смеси мети- лата натрия и гидразин-гидрата при 30° С прибавляют по каплям эфирный раствор амилнитрита; при этом происходит энергичная реакция, которая, однако, ослабляется вследствие испарения эфира, так что температура не превышает 27° С. С активным азидом натрия перегруппировка по Курциусу заканчивается за 3—4 ч и азота выделяется 90% теоретического, тогда как с азидом натрия другого происхождения для этого требуется 7 ч и азота выделяется 65—80% теоретического. Негели и Фогт-Маркус при этом замечают, что выход активного азида натрия при их способе получался значительно меньшим, чем при способе Тиле.

Применение азида натрия. В основном азид натрия применяется в производстве неорганических и органических азидов. Кроме того, было предположено [75] применять азид натрия в воспламенительных составах NaN_3—35%, $KC10_3$— 30%, Sb_2S_3 — 35%.

Азид натрия применяется как инициатор полимеризации эмульсий [160], как порообразующийся агент [261] и как восстановитель рисунка протектора [178] при производстве губчатой резины. Азид натрия используется также при разложении нитритов в присутствии нитратов [36]. Скорость разложения нитрита увеличивается с увеличением концентрации азида. Оптимальное соотношение $CNaN_3/CNaNO_0$ = 3,9. Возможно применение NaN_3 в малых дозах для терапевтических целей. Так, имеются указания на применение NaN_3 и некоторых других соединений для лечения рака и лейкомии у человека [67].

Азид калия KN_3 получается так же, как азид натрия. Впервые азид калия был получен в 1898 г. [93,83] путем испарения раствора едкого калия, нейтрализованного небольшим избытком HN_3.

В 1911 г. азид калия был получен [293] при взаимодействии металлического калия с азидом аммония в жидком аммиаке. KN_3 растворяется в воде. В 100 г воды при 10,5 ° С растворяется 46,5 **г,** при 15,5° С—48,9 г, при 17° С—49,6 г азида калия.

В 100 г абсолютного спирта при 16° С растворяется 0,1375 г азида калия. В абсолютном эфире KN_3 не растворяется [83]. KN_3 хорошо растворяется в аммиаке и в растворе бромистого калия. В жидком SO_2 азид калия желтеет и взрывается [121].

Водный раствор азида калия имеет щелочную реакцию. По данным Курциуса и Риссома [83], водный раствор KN_3 при выпаривании не выделяет других веществ, по другим данным [93] выделяется HN_3.

Температура плавления KN_3 приводится разная: 320° С [268], 343° С [256] и 350° С [106а]. При нагревании на металлической пластинке KN_3 плавится, разлагается при 355—360° С (кипит от обильного выделения азота) и слабо вспыхивает (горит образовавшийся металлический калий). При нагревании в капилляре до 350° С азид калия не изменяется, при более высокой температуре разлагается на металлический калий и азот.

Энергия активации, по литературным источникам, равна 36,1 ккал/моль [125] и 41,5 ккал/моль [164].

KN_3 нелетуч, негигроскопичен (за 14 первых суток хранения на воздухе масса увеличивается только на 0,05%). От удара не взрывается. Плотность KN_3 равна 2,038 г/см [152] — 2,056 г/см^3 [81]. Q = 0,33 ккал/моль [132], $ф_{гидратации}$ = 157 ккал/моль [132].

Азид калия реагирует с йодом в присутствии сероуглерода, образуя йодид калия и выделяя азот [67]. При слабом нагревании двуокиси марганца с азидом калия реакция проходит довольно интенсивно с образованием манганата калия [131]. Для подрыва азида серебра можно применять бумагу, пропитанную азидом калия [99]. KN_3 может быть использован для качественного и количественного определения тория [94].

А з и д р у б и д и я RbN_3 получается при обменном разложении сульфата рубидия Rb_2S0_4 с азидом бария Ba $(N_3)_2$. Азид рубидия — одна из наиболее хорошо кристаллизующихся солей щелочных металлов азотистоводородной кислоты. При перекристаллизации азида рубидия из воды при медленном "испарении раствора на воздухе получаются большие пластинки.

Водный раствор RbN_3 имеет щелочную реакцию. В 100 г воды при 16° С растворяется 107,1 г RbN_3, при 17° С — 114,1 г. В 100 г абсолютного спирта при 16° С растворяется 0,182 г RbN_3. В абсолютном эфире азид рубидия не растворяется [83].

Азид рубидия нелетуч, немного гигроскопичен, при нагревании на металлической пластинке плавится. При дальнейшем нагревании происходит бурное выделение азота; образовавшийся металлический рубидий слабо вспыхивает и горит фиолетовым светом.

При нагревании в капилляре азид рубидия спекается при 280° С, при 330—390° С становится жидким; при более высокой температуре разлагается, образуя блестящий серебристый налет рубидия. Обычно считают, что RbN_3 от удара не взрывается. Гюн- тер [141] сообщает, что азид рубидия чувствителен к удару падающего груза.

Температура плавления RbN_3 в вакууме 260—300° С с выделением азота [268]. Имеются сведения о температуре плавления в вакууме 395° С [256]. Плотность RbN_3 равна 2,937 г/см^3 [141]. При постоянном давлении $Q_{обр}$ = 0,07 ккал/моль [132]. Энергия решетки 155 ккал/моль [132]. При термическом разложении RbN_3 осадок содержит нитрид рубидия Rb_3N — зеленовато- серый порошок, очень гиргроскопичный [79].

Азид цезия CsN_3 впервые получен в 1898 г. [93, 83] путем растворения свежеприготовленного гидрата окиси цезия в водном растворе HN_3 и испарении раствора на воздухе или над серной кислотой.

Азид цезия может быть также получен путем нейтрализации 3%-ного раствора HN_3 водным раствором чистого CsOH с последующим концентрированием раствора на паровой бане, подкислении азотистоводородной кислотой и добавлении к охлажденному на ледяной бане раствору двух объемов спирта. Осадок после отфильтровывания, промывания спиртом и эфиром получается в виде мелких игольчатых кристаллов.

Очень хорошо растворим в воде. В 100 г воды при 0° С растворяется 224,2 г, при 16° С — 307,4 CsN_3. В 100 г абсолютного спирта при 16° С растворяется 1,0366 г азида цезия. В абсолютном эфире не растворяется [83]. Водный раствор имеет щелочную реакцию. Азид цезия гигроскопичен. После длительного высушивания в эксикаторе над серной кислотой становится безводным.

При нагревании на металлической пластинке ведет себя подобно азидам калия и рубидия. В капилляре плавится при 318—320° С. При дальнейшем нагревании слабо вспыхивает, оставляя серебристый налет цезия. Теплота образования 2,37 ккал/моль [132]. От удара не взрывается.

Получение чистых щелочных металлов из азидов щелочных металлов. Свойство азидов распадаться при нагревании можно использовать для получения чистейшего азота [268]. Зурман и Клюзиус [256] использовали это свойство азидов для получения чистейших щелочных металлов — натрия, калия, рубидия и цезия. Литий они не получали, так как опыты производились в стеклянном приборе (натрий и калий в приборе из иенского стекла, рубидий и цезий — из кварцевого, литий же, температура разложения которого ниже своей температуры плавления, действовал на это стекло). Опыты разложения азидов производились в высоком вакууме, результаты которых следующие:

	NaN_3	KN_3	RbN_3	CsN_3
Температура плавления, °С	—	343	330	326
Температура начала разложения, °С	275	355	395	390
Выход металла, %	100	80	60	90

Азид натрия разлагается при температуре ниже своей температуры плавления. По окончании разложения азидов выделив-

шийся металл перегоняли и собирали в соответствующем приемнике. Как видно из приведенных данных, распад азидов на металл и азот не идет количественно, в особенности при опытах с рубидием получается значительный остаток. Остаток от разложения азида рубидия, кроме силиката и неразложившегося азида, содержал 80% нитрида рубидия, остаток от цезия—70% нитрида цезия. Тот факт, что с увеличением относительной атомной массы металла (до цезия) выход металла уменьшается, объясняется тем, что прочность щелочных азидов с увеличением атомной массы металла возрастает, а нитридов падает.

Можно получать небольшие количества калия, рубидия и цезия разложением их солей металлическим барием, полученным из азида бария [160]. Для этого каплю раствора азида бария и данной соли помещают в стеклянную трубку, быстро выпаривают досуха и при легком нагревании в высоком вакууме разлагают азид бария на металл и азот. Во время нагревания азот откачивают насосом. После того как азид разложился и выделившийся барий вытеснил металл взятой соли, стеклянную трубку отделяют от насоса; затем, нагревая выделившийся металл, перегоняют его в приемник. Для получения цезия берут каплю раствора хлористого цезия с азидом бария (1,3 г $CsCl$ и 5 мл 16%-ного раствора $Ba(N_3)_2$, и выпаривают ее при обыкновенной температуре (во избежание гидролиза). При медленном нагревании азид бария начинает разлагаться при температуре 100° С. Выделившийся металлический барий вытесняет цезий из его соединения (при 250° С) и при 350° С реакция кончается.

Подобным образом можно получить металлический калий и рубидий. Для натрия этот способ не удобен, так как натрий перегоняется при значительно более высокой температуре.

Этот способ удобнее для получения металлического цезия и рубидия, чем непосредственное разложение их азидов, так как процесс идет при значительно более низкой температуре.

Азид аммония

Азид аммония NH_4N_3 — одна из интересных солей азотисто-водородной кислоты. Это кристаллическое вещество, не растворимое в эфире и бензоле, легко растворяется в воде, 80%-ном спирте и трудно — в абсолютном спирте. Из воды азид аммония кристаллизуется в виде бесцветных призм, которые затем мутнеют на воздухе.

Из спиртового раствора при кристаллизации или выделении эфиров образуются снежно-белые кристаллы NH_4N_3. Азид аммония отличается необыкновенно высокой летучестью. Он улетучивается не только в сухом состоянии, но даже из растворов с парами спирта или воды (пары азида аммония ядовиты). Азид аммония сублимируется ниже 250° С при давлениях от 0 до 150 мм рт. ст., медленно разлагается между 250—450° С при 70 мм рт. ст. и между

250—310° С при 150 мм рт. ст. При 160° С азид аммония NH_4N_3 плавится, при дальнейшем нагревании происходит обильное выделение газообразных продуктов. Температура кипения выше 300° С. Согласно литературным данным [132], NH_4N_3 при испарении диссоциирует на NH_3 и HN_3 и затем HN_3 взрывается.

Теплоту образования и растворения в воде, а также и взрывчатые свойства азиды аммония исследовал Бертло [49].

1. Теплота растворения на молекулу азида аммония составляет— 7,08 ккал (при 1 ГС), по данным Баха [43], молекулярная теплота растворения азида аммония в воде равна—6,734 ккал.

2. Теплота нейтрализации азотистоводородной кислоты аммиаком равна 8,2 ккал.

3. Теплота сгорания азида аммония определялась сжиганием его в калориметрической бомбе с кислородом при давлении 25 кгс/см^2 и составила 163,5 ккал.

4. Теплота образования $Qо_{бр}$ азида аммония определялась из полученных данных $2N_2 + 2H_2$ —> NH_4N_3 и составила $Qо_{бр}$ = = —26,8, $Qоб_{Р}$ = —19 ккал/моль [132, 53].

По Биховскому и др. [53] теплота образования Qj,' азида аммония составила 20,2 ккал/моль (концентрация раствора не указана).

Взрывчатое разложение азида аммония было предметом исследований Бертло и Вьеля [48]. Оно проводилось при разных плотностях заряжания в небольшой бомбе Сарро и Вьеля (вместимостью 1,121 мл) с медным крешером 4,90x3 мм и площадью поршня 0,2 см^2. Были получены следующие данные:

Плотность, г/см^3 .... 0,1 0,2 0,3
Давление, кгс/см^2 .... 842 1922 3514

Давление при плотности 0,3 показывает сравнительно медленное разложение азида аммония, сходное с горением пороха.

При испытаниях был определен объем газообразных продуктов взрыва и их состав; на 1 г NH_4N_3 объем составил 1148 мл (больше, чем для всех известных ВВ), анализ газов показал присутствие водорода, азота, аммиака и примесь метана (вероятно, от смазки прибора). Теплота взрывчатого разложения 31,2 ккал/моль [88].

Вещество при взрыве, очевидно, разлагается на NH_3 и HN_3, а дальше главным образом разлагается азотистоводородная кислота. В результате получается сравнительно низкая температура взрыва, не достаточная для полного разложения аммиака. NH_4N_3 детонирует при нормальном инициировании, быстром нагревании или нагревании в замкнутом объеме.

Азид аммония обычно получается одним из следующих способов:

1. Нейтрализацией азотистоводородной кислоты в эфирном растворе сухим газообразным аммиаком [82]

HN_3 + NH3-.NH.N3.

2. Реакцией между сухим азидом натрия и солью аммония при сравнительно высокой температуре [122]

$NaN_3 + (NH_4)_2S0_4$ $NH_4N_3 + NaHS0_4 + NH_3$;

$NaN_3 + NH_4NO$,, — $NH_4N_3 + NaN0_3$.

3. Взаимодействием 1 моля азида натрия [106] с 1 молем хлорида аммония в растворе 300—500 мл диметилформамида при температуре 100° С. По окончании реакции температура снижается до 60—70° С, азид аммония и диметилформамид разгоняют при 30—35 мм рт, ст. Азид аммония отфильтровывают и промывают этиловым спиртом и эфиром.

Плотность азида аммония при 20° С была определена в пикнометре, содержащем насыщенный раствор его в бензоле, плотность оказалась равной 1,3459.

Данные по растворимости азида аммония в различных растворителях приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Раствор	100 мл раствора содержат (г) при:			Плотность (г/см^3) насыщенного раствора при	
	0° С	20° С	40° С	20° С	40° С
Бензол	–	0,0032	0,0078	0,8778	0,8609
Эфир	–	0,0063	–	0,7129	–
Этанол	–	0,060	1,325	0,7972	0,7803
Метанол	–	3,268	3,984	0,8166	0,7986
Вода	13, 16, 20, 80		27,07	1,0473	1,0554

Упругость паров азида аммония определялась при температурах 15—-134° С, при этом были получены следующие результаты:

Упругость пара:	48,0	85,0	102,0	125,0	134,2
по испытаниям, мм	4,5	55,1	160,9	508,1	782,1
по расчетам, мм . Разница	4,4	56,0	160,0	512,9	803,5
	0,1	—0,9	0,9	—4,8	—21,4

При взаимодействии аммиака с азидом аммония может быть получен ряд продуктов—аммонатов азида аммония:

а) моноаммонат NH_4N_3-NH_3 [68, 69];

б) диаммонат NH_4N_3-$2HN_3$—прозрачные окрашенные продолговатые пластины, стабильные при 33° С, но не способные к существованию при 0° [68];

в) тетрааммонат NH_4N_3-$4NH_3$ белое кристаллическое вещество, переходящее при —71° С в диаммонат [69, 99];

г) пентааммонат NH_4N_3-$5NH_3$ белое кристаллическое вещество, переходящее при—71°С в диаммонат [161].

И*

Взрывчатые свойства аммонатов азида аммония не описаны. Азиды других элементов I группы периодической системы (Си, Ag, Аи) описаны ниже (см. с. 234).

Из всех рассмотренных азидов щелочных металлов в настоящее время практическое значение имеет азид натрия NaN_3, являющийся исходным продуктом для получения ряда неорганических и органических азидов. Известен ряд оригинальных способов получения азида натрия, некоторые из которых приводятся ниже.

2.4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗИДА НАТРИЯ

Получение азида натрия из гидразина и его производных

Гидразин. Открытие Курциусом азотистоводородной кислоты было результатом его предыдущих работ по получению гидразина и изучению его свойств.

Гидрат гидразина $H_2N—NH_2$-H_20 впервые получен Курциусом [85] в 1887 г. из бисдиазоуксусной кислоты. Свободный гидразин получен позднее в 1895 г. Лобри-де-Брейном. Свободный гидразин представляет собой жидкость без цвета и запаха, сильно дымящую на воздухе, кипящую около 113,5° С при давлении 760 мм рт. ст. и плавящуюся при 2° С. Плотность 100%-ного гидразина равна 1,008 при 20° С, вязкость при этих данных равна 0,97 сП. С водой гидразин образует постоянно кипящую смесь (58,5% гидразина) с максимальной температурой кипения 120,5° С при давлении 771 мм рт. ст. Растворы гидразина в воде обладают основными свойствами.

Реакция между гидразином и водой выражается следующим уравнением, по которому была вычислена [223] константа диссоциации гидразина как основания:

$$N_2H_4 + H_20\text{-}NA + OH; \qquad = 8{,}5.10^{\sim 7} \text{ (при 25°C)}.$$

Гидразин представляет собой более слабое основание, чем аммиак. Водные растворы гидразина легко подвергаются окислению кислородом воздуха с образованием некоторого количества перекиси водорода. Вместе с тем следует отметить, что водные растворы гидразина могут разлагаться при соприкосновении с окисями металлов, а также с некоторыми металлами, непример, с медью, железом и сталью. В литературе [24] имеются указания на то, что растворы гидразина могут разлагаться также в стеклянных сосудах, если они недостаточно хорошо вымыты. Так как гидразин действует на резину, корковые пробки и вообще на органические материалы, то такие вещества должны быть исключены при его хранении.

Гидразин и его соли оказывают отрицательное физиологическое действие [24]. При попадании гидразина на кожу возможно появление дерматитов различного рода.

Сульфат гидразина (0,1 г) , введенный морской свинке, вызывает смерть через 2 ч. Пребывание в помещении, где имеются пары концентрированного раствора гидразина, вызывает раздражение глаз, которое в дальнейшем проходит. Вдыхание паров гидразина действует на носоглотку. Концентрация гидразина в воздухе не должна превышать 6 мг/м^3 [218].

Соли гидразина. Гидразин образует с кислотами два вида солей: нормальные и основные, например, нормальные—$N_2H_4 2HCl$, $N_2H_4H_2SO_4$, $N_2H_4 2HNO_3$; основные — N_2H_4-HCl, $(N_2H_4)_2H_2SO_4$, $N_2H_4HNO_3$.

Нормальная сернокислая соль (сульфат моногидразина, сульфат гидразина) N_2H_4-H_2SO_4— кристаллическое вещество, плавится при 24,5° С, плохо растворяется (в отличие от других солей гидразина) в воде: при 20° С в 100 мл воды растворяется 2,86 г сульфата гидразина. При нагревании выше 250° С сульфат гидразина разлагается с образованием аммиака, двуокиси серы, сероводорода и серы.

Основной гидразинсульфат (сульфат дигидразина) $(N_2H_4)_2$x X H_2SO_4— кристаллическое вещество, плавится при 85° С, хорошо растворяется в воде и спирте, сильно гигроскопичен.

Гидразиндинитрат N_2H_4-$2HNO_3$—кристаллическое вещество, разлагающееся при обыкновенной температуре. При хранении гидразиндинитрата (в эксикаторе над серной кислотой) выделяется азотистоводородная кислота.

Гидразиннитрат $N_2H_4HNO_3$'— бесцветные иглы с температурой плавления 70,7° С, возгоняется при 140° С, хорошо растворяется в воде, гигроскопичен. При нагревании на огне вспыхивает, при взаимодействии с концентрированной серной кислотой бурно выделяются окислы азота.

Основной солянокислый гидразин (моногидрохлоргидразин) N_2H_4-HCl — иглы с температурой плавления 89° С, хорошо растворяется в воде и плохо — в спирте.

Нормальный солянокислый гидразин (дигидрохлорид гидразина) N_2H_4-$2HCl$ — бесцветные октаэдры с температурой плавления 198° С, растворяется в воде: при 23° С в 100 г воды растворяется 73 г соли; плохо растворяется в спирте.

Гидразиназид $N_2H_4HN_3$ получается при действии эфирного раствора азотистоводородной кислоты на раствор безводного гидразина в этиловом спирте или при вливании гидразингидрата в раствор NH_4N_3 **и** испарении смеси в плоской чашке, помещенной в эксикатор. Это белое расплывчатое вещество, растворимое в воде, из которой оно выделяется в виде тонких игл при прибавлении спирта. При 23° С 100 г безводного гидразина растворяют 190 г гидразиназида, 100 г метанола — 6,1 г, 100 г этанола — 1,2 г. Гидразиназид не растворяется в хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, сероуглероде, этилацетате и диэтиловом эфире [54]. Температура плавления 75,4° С, в чистом состоянии сравнительно стойкое вещество, при нагревании в вакууме при 110° С в течение нескольких дней показал очень слабое разложение. На накаленной металлической сетке сгорает со вспышкой без детонации; по-видимому, не чувствителен к удару и трению [99].

Гидразиназид моногидразината N_2H_4-$HN_3N_2H_4$ получается в виде белых кристаллов при прибавлении к почти насыщенному раствору гидразиназида в безводном гидразине равного объема абсолютного спирта; хорошо растворяется в воде и безводном гидразине, температура плавления 66,4° С [99].

Способы получения гидразина и его солей

Из большого числа разнообразных способов получения гидразина наибольший интерес представляют следующие.

1. С п о с о б Р а ш и г а [216]. Рашиг заметил, что в растворах, содержащих гипохлорит и аммиак, образуется соединение, имеющее

свойства восстановителя. Это наблюдение привело к разработке способа, который носит его имя. В своих ранних исследованиях Рашиг обнаружил, что гипохлорит натрия и аммиак сначала реагируют с образованием хлорамина

$$NaOCl + NH_3 \longrightarrow NH_2Cl + NaOH. \qquad (2.1)$$

При действии избытка аммиака на хлорамин образуется гидразин

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O, \qquad (2.2)$$

который может быть выделен путем добавления концентрированной серной кислоты в виде гидразинсульфата. Процесс осложняется из-за реакции, происходящей между гидразином и монохлорамином

$$2NH_2Cl + N_2H_4 \longrightarrow 2NH_4Cl + N_2. \qquad (2.3)$$

Реакция (2.3) протекает очень быстро и резко снижает выход гидразина. Эта реакция особенно чувствительна к действию некоторых катализаторов. Впоследствии было найдено, что добавление белковых веществ, например, клея, желатины и альбумина заметно препятствует реакции (2.3) и способствует реакции (2.2), приводя к получению более удовлетворительных выходов гидразина.

Рашиг обнаружил также влияние увеличения концентрации аммиака на выход гидразина. Хлорамин в присутствии небольшого избытка аммиака неустойчив и окисляется с образованием азота. Если же применять большой избыток аммиака при условии, что все другие факторы остаются постоянными, то выход гидразина заметно возрастает с увеличением молярных соотношений между аммиаком и гидразином.

Гидразин получается в небольших количествах, если смесь хранить на холоде. Если же раствор после приготовления нагреть, то выход гидразина заметно возрастает.

При нормальных температурах реакция (2.2) протекает медленно; по мере образования гидразин начинает взаимодействовать с еще имеющимся в реакционной смеси хлорамином в соответствии с уравнением (2.3); избыток аммиака благоприятствует реакции.

В 1903 г. Титов [271], анализируя непонятное тогда явление уменьшения окисления кислородом сульфита при прибавлении спирта маннита, сделал вывод, что в этом процессе маннит является отрицательным катализатором, парализующим действие иона меди как положительного катализатора. В воде, как указал Титов, всегда находится ничтожное количество растворенной меди (1 : 1 000 000) и железа. Боденштейн [59] решил проверить этот вывод Титова и нашел, что действительно, реакция между хлорамином и гидразином катализируется ионами некоторых металлов, особенно меди. Боденштейн показал, что повысить выход гидразина можно и без добавки клея или желатина, а только благодаря тщательной очистке применяемых материалов, в особенности воды. Боденштейн провел ряд интересных опытов, которые полностью подтвердили вывод Титова. Например, им была взята вода: 1) водопроводная; 2) обычная дистиллированная; 3) дистиллированная, перегнанная из колбы иенского стекла с применением оловянного холодильника и 4) последняя вода, еще раз перегнанная с платиновым холодильником. Выход гидразина (в % теоретического) при этом получился от применения воды:

водопроводной	2,6—4,2
обыкновенной дистиллированной	14,5—20,5
дистиллированной с оловянным холодильником	35,4—35,6

повторно дистиллированной с платиновым холодильником 41,8—46,8

Боденштейн, используя вывод Титова, нашел, что присутствие солей железа, свинца, меди и кобальта каталитически ускоряет разложение монохлорамина. Добавление таких веществ, как крахмал, клей, желатин, маннит, парализует вредное действие солей указанных металлов.

Позднее была исследована возможность применения большого числа различных добавок в качестве ингибиторов. Добавление глицерина, сахара, крахмала и декстрина доводит выход гидразина до 40—50% (теоретического). Альбумин, казеин и клей дают выходы, составляющие 60—70%, тогда как клей в присутствии очень большого избытка аммиака обеспечивает выход 75—80% (теоретического) гидразина.

Первоначальный процесс, предложенный Рашигом, позднее был усовершенствован так, что получение гидразина при проведении реакции в данном интервале температур можно было повысить путем увеличения давления.

Смесь концентрированного раствора аммиака и гипохлорита при обычном давлении не может быть нагрета примерно выше 50° С без значительной потери аммиака. Следовательно, нагреть смесь до высокой температуры можно только под давлением. Это было осуществлено в процессе, проводимом при высоких температурах и давлениях, в котором смесь гипохлорита, катализатора и аммиака реагировала при температурах выше 160° С и давлениях от 25 до 30 кгс/см^2. При этих условиях реакция между хлорамином и аммиаком протекает в течение нескольких секунд.

Во время второй мировой войны в Германии в качестве жидкого реактивного топлива в смеси с окислителями (азотна я кислота, перекись водорода, кислород) применяли гидразин-гидрат, содержащий 15% метанола. Это обстоятельство вызвало значительный рост производства гидразина в Германии.

За последнее время к гидразину и некоторым его органическим производным как составляющим ракетного топлива проявляется большой интерес, что, безусловно, повсюду вызовет значительное расширение производства гидразина.

2. Способ Шестакова. В 1905 г. Шестаков [34] предложил способ получения гидразина из мочевины. В последующее время в этот способ был внесен ряд ценных изменений. Сущность его заключается в следующем. Мочевину растворяют в избытке гидрата окиси натрия, охлаждают до 0° С, после чего полученный раствор прибавляют к холодному раствору гипохлорита

$$NH_2CONH_2 + NaOCl + 2NaOH \rightarrow N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl + Na_2CO_3.$$

Как впоследствии было найдено, здесь также необходимо вводить ингибиторы, например, те, которые применяются в синтезе Рашига. Выход гидразина составляет примерно 60—65% теоретического при расчете на гипохлорит.

Было найдено, что соединения марганца, добавленные в виде перманганата калия, сульфата или хлорида марганца, действуют как ингибиторы и позволяют получать выходы, достигающие 70% теоретического, избегая неудобств, связанных с использованием клея (вспенивание раствора).

Хотя реагенты смешивают при низкой температуре, гидразин не образуется до тех пор, пока реакционная смесь не будет нагрета

приблизительно до 100° С. Процесс получения гидразина из мочевины был использован на заводе Farbenindustril в Людвигсгафене и на других заводах в Германии [85].

3. Способ разложения аммиака в электрическом заряде. Гидразин был получен [120] при разложении аммиака в электрическом разряде. Опыты проводились при пропускании аммиака с различной скоростью, причем было показано, что выход гидразина на 1 кВт-ч возрастаете увеличением скорости потока аммиака. Было найдено, что наиболее высокий выход гидразина наблюдается при работе с тихим разрядом, получаемым при помощи трубки Сименса. В наиболее удачных опытах выход составлял приблизительно 80% общего количества разложившегося NH_3. При прохождении аммиака через охлаждаемую вольтову дугу гидразин образуется в меньших количествах.

Образование гидразина, по-видимому, связано с образованием метастабильных молекул NH или NH_2. Необходимо учитывать, что абсолютный выход гидразина очень невелик, так как процент разложившегося аммиака слишком низок.

В опытах гидразин определяли титрованием йодом в присутствии двууглекислого натрия.

$$N_2H_4 + 41 + 4NaHC0_3 \rightarrow 4NaI + 4H_20 + 4C0_2 + N_g.$$

В работах, выполненных в 1961 г. [212], было показано влияние состава и свойств электродов на выходы гидразина при получении его из аммиака в тихом разряде. При этом было выяснено, что платина как катализатор способствует образованию гидразина активнее других металлов. По мнению автора, образование гидразина из аммиака идет с промежуточным расщеплением молекулы аммиака на радикалы NHj и водород.

Получение азотистоводородной кислоты и ее солей из гидразина

Были предложены различные способы получения азотистоводородной кислоты и ее солей из гидразина. Одни из них представляют только теоретический интерес, другие имеют практическое значение.

Курциус впервые указал удобный и безопасный, по его словам способ получения азотистоводородной кислоты для лекционных опытов. Для этого бурые окислы азота, полученные при действии азотной кислоты на мышьяковистый ангидрид, пропускают через охлажденный льдом, разбавленный водный раствор гидразин- гидрата.

Деннштедт и Гелих [98] получили азотистоводородную кислоту при действии нитрита калия на нормальный гидразинсульфат с выходом около 20% теоретического количества.

Очень интересные результаты получили Сабанеев и Деньгин [28] при изучении азотнокислых солей гидразина. Они указали, что при действии разбавленной серной кислотой на гидразин- нитрат выделяется азотистоводородная кислота.

Одновременно Сабанеев и Деньгин разработали способы получения динитратагидразина и изучили его разложение при 80— •85° С, 100° С и при нормальной температуре. При 80—85° С N_2H_4 $(HN0_3)_2$ разлагается на азотистоводородную и азотную кислоты, азот и воду. Остаток, по-видимому, состоит из основного азотнокислого гидразина и азотнокислого аммония. При 100° С разложение идет несколько иначе. В этих условиях образуется 8—8,6% азотистоводородной кислоты, в остатке— азотнокислый аммоний. Образование азотистоводородной кислоты, по Сабанееву и Деньгину, можно

объяснить тем, что вначале часть гидразина восстанавливает азотную кислоту до азотистой, а последняя с гидразином дает воду и азотистоводородную кислоту.

При хранении динитратагидразина при норматной температуре над серной кислотой соль разлагается с выделением азотистоводородной кислоты.

Через 16 лет после появления работы Сабанеева и Деньгина Турентин [277] исследовал возможность получения азотистоводородной кислоты при распаде других солей гидразина. Для опытов были взяты следующие соли: монохлорат, дихлорат, моноперхлорат, диперхлорат, моносульфат и дисульфат.

С этими солями были проведены две серии опытов: 1) разложение в растворе и 2) разложение в твердом виде. При разложении солей в водном растворе азотистоводородная кислота была получена только из монохлората и дихлоратагидразина. При разложении солей в твердом виде азотистоводородная кислота была получена также из моно- и диперхлоратгидразина. При разложении гидразинсульфатов азотистоводородная кислота не образуется.

Турентин считает, что образование HN_3 в процессе нагревания перхлоратов гидразина является результатом вторичной реакции. Сначала образуется хлорат гидразина, который разлагается с образованием азотистоводородной кислоты. С. М. Танатар [262] указал на возможность получения азотистоводородной кислоты из гидразина при действии на него хлористого азота. Выход HN_3 составляет 5—6,5% теоретического.

Значительно больший интерес представляет другая работа Танатара (1902 г.), в которой он предлагал получать азотистоводородную кислоту при действии окислителей на смесь гидраксил- амина и гидразина в водном растворе. По Танатару, в данном случае происходит следующая реакция

$$N_2H_4 + NH_2OH + 20 \rightarrow 3H_20 + HN_3,$$

причем окисление идет лучше в кислой среде, чем в щелочной. В качестве окислителей Танатар применял бромную воду, перман- ганат калия, перекись свинца, сурик. '

Браун и его сотрудники [71] на протяжении нескольких лет исследовали возможность применения различных окислителей гидразинсульфата в присутствии серной кислоты для получения азотистоводородной кислоты.

Изученные Брауном и его сотрудниками окислители с точки зрения выхода HN_3 могут быть расположены в следующем порядке:

Окислитель	KoS_2O_s	H_20_2	$KCЮ_4$	$KC10_3$	V_20_5	$KBr0_3$	$KЮ_a$
Выход HN,, о⁄о...	40,3	38,5	22,4	22,4	13,6	11,7	11,2
Окислитель	$NaBr0_3$	$Pb0_2$	$KMn0_4$	$Mn0_2$			
Выход HN_3, % . . .	6,68	4,1	3,19	2,32			

Электролитическое окисление гидразина. Исследованием процесса электролиза солей гидразина занимался Турентин [277] с сотрудниками. Он производил электролиз гидразинсульфата в растворах различной кислотности, при различной плотности тока и температурах, варьировавших от нуля до температуры кипения раствора. При малой силе тока и любых температурах образования азотистоводородной кислоты не наблюдалось. Отрицательный результат получался также при высоких плотностях тока и температурах. С другой стороны, при электролизе током большой плотности и низкой температуре насыщенных растворов сульфата гидразина, подкисленных серной

кислотой, наблюдалось образование азотистоводородной кислоты в значительном количестве.

Подводя итог многочисленным работам по получению азотистоводородной кислоты при окислении гидразина, Кирк и Браун [173] пытались осветить этот процесс и дать классификацию применяемых окислителей.

Исходя из электронных представлений об окислительно-восстановительных процессах, указанные выше авторы все окислители разбили на три класса:

— окислители, принимающие в процессе своего восстановления один электрон и называемые моноэлектроноакцепторами;

— окислители, принимающие два электрона и называемые соответственно диэлектроноакцепторами;

— окислители, восстановление которых проходит через ряд промежуточных стадий.

Моноэлектроноакцепторы (например, ионы трехвалентного железа, марганца, никеля, кобальта, меди и др.) окисляют гидразин до азота или до азота и аммиака. При этом HN_3 не образуется. Было сделано предположение об образовании радикалов [N_2H_3] и последующем соединении двух таких радикалов:

$$2 [N_2H_3] \rightarrow [H_2N\text{-}NH\text{-}NH\text{-}NH_2] [N_4H_e 1 — — N_2 + 2NH_3.$$

Диэлектроноакцепторы (ионы пероксидисульфата, перекиси хлората, бромата, молибдата и др.) в кислых средах, реагируя с гидразином, дают небольшие количества HN_3. Здесь в первой стадии процесса образующиеся радикалы [N_2H_2] дают промежуточные продукты, в результате распада которых образуется HN_3 и NH_3. Полиэлектроноакцепторы (окислители), которые способны восстанавливаться в две и более стадии, могут быть охарактеризованы как смеси моно- и диэлектроноакцепторов. При этом процесс восстановления можно рассматривать как результат реакций того и другого типа.

Окисление гидразина перекисью водорода. Гидразин может найти применение в качестве одного из компонентов жидкого топлива, предназначенного для реактивных двигателей.

Впервые смесь гидразина с перекисью водорода была использована для реактивных двигателей в Германии [24]. В реактивном двигателе HWK-509 с успехом был использован 80%-ный раствор перекиси водорода (вещество «Т»), который применяли вместе со смесью, содержащей около 30% гидрата гидразина, 57% метилового спирта, 13% воды и 0,11% $K_3Cu (CN)_4$. Двигатель был установлен на истребителе «Мессершмидт МЕ-163» и на летающих снарядах ВР-20. Преимущество гидразина как топлива для реактивных самолетов — его высокая плотность и хорошая теплота сгорания (148 ккал/моль).

Гидразин относится к числу самовозгорающихся жидких топлив, поскольку в присутствии катализатора (соединений меди, нитропруссида натрия и др.) он мгновенно воспламеняется при соприкосновении с перекисью водорода. Гидразин удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к веществам этого типа, в связи с чем возможность его применения в качестве специального жидкого топлива является реальной. В дальнейшем можно ожидать развития производства гидразина и удешевления его стоимости. При этих условиях может представить

практический интерес вопрос об использовании гидразина для производства азида натрия.

Технические способы получения азида натрия из гидразина и его производных

В 1908 г. Тиле [266] предложил получать азид натрия из гидразингидрата (или сульфата) при действии на него этилни- тритом в присутствии щелочи

$$N_2H_4\text{-}H_20 + C_2H_5ONO + NaOH \rightarrow NaN_3 + C_2H_6OH +$$

$$+ 3H_20. \qquad (2.4)$$

Полученная смесь подкислялась, отгонялась азотистоводородная кислота и поглощалась 10%-ным раствором едкого натра. Полученный раствор азида натрия выпаривался досуха. Выход дости гал 77—78 %.

Во время первой мировой войны по заданию Морской научно-технической лаборатории преподаватели Петроградского университета Б. П. Орелкин, В. Г. Хлопин и И. И. Черняев в лабораторных условиях приготовляли азид натрия по несколько видоизмененному способу Тиле (без дистилляции азотистоводородной кислоты), а гидразин — по способу Рашига. Необходимый для реакции этилнитрит они готовили путем взаимодействия этилового спирта и азотистой кислоты [24а]

$$C_2H_6OH + HONO \rightarrow H_20 + C_2H_6ONO.$$

Этилнитрит — жидкость плотностью 0,90, температура кипения 17° С, хорошо растворяется в спирте, не растворяется в воде.
Пары этилнитрита обладают запахом фруктов, ядовиты; большим его недостатком является чрезвычайная летучесть.

Для реакции получения азида натрия по уравнению (2.4) необходимо, чтобы в растворе на одну молекулу гидразингидрата приходилась одна молекула свободной щелочи.

Как значительный избыток, так и недостаток свободной щелочи вредно сказываются на реакции получения азида натрия. В первом случае идет побочная реакция образования азотисто- натриевой соли, во втором — неполное омыление образовавшегося в качестве промежуточного продукта этилового эфира азотистоводородной кислоты (этилазида $C_2H_6N_3$).

При применении технического едкого натрия необходимое соотношение между гидразин-гидратом и свободной щелочью можно получить, если количество спирта подобрать так, чтобы в нем при нормальной температуре могло раствориться теоретически нужное количество едкого натрия.

Для получения азида натрия Орелкин и др. помещали молекулярную смесь гидразин-гидрата и щелочи (1,5 л) в сухую пятилитровую банку с пришлифованной пробкой. Затем смесь охлаждали льдом, а когда температура понижалась до 0—5° С, наливали тонкой струей, перемешивая стеклянной палочкой, 250 мл этилнитрита, после чего быстро приливали 1,5 л эфира, закрывали банку пробкой, несколько раз встряхивали (осторожно приоткрывая банку после каждого встряхивания) и оставляли смесь стоять 12 ч во льду и затем еще 12 ч при нормальной температуре. Азид натрия выделялся при этом в виде белой мелкокристаллической массы. Жидкость с осадка сливали в воронку Бюхнера, а остаток промывали декантацией смесью спирта с эфиром, переносили в воронку, отсасывали, промывали два раза спиртом и 2—3 раза чистым эфиром. После этого азид натрия сушили и получали продукт с содержанием азида натрия от 93 до 96% (в зависимости

от степени чистоты гидразинсульфата). Выход азида натрия на гидразин составлял 90—95%.

Метод Тиле получения азида натрия из гидразина долго не находил заводского применения, главным образом, из-за дефицитности и дороговизны гидразина.

В настоящее время производство гидразина в промышленном масштабе значительно увеличилось, качество его улучшилось, что позволяет выпускать гидразин по значительно более доступной цене.

Таким образом, организация производства азида натрия из гидразина в современных условиях вполне может конкурировать с производством азида натрия по методу Вислиценуса (см. с. 176). В настоящее время в ряде стран в производственных условиях готовят азид натрия из гидразина.

В 1908 г. Штолле [266, 250] взял патент на новый способ получения азотистоводородной кислоты. Его способ аналогичен способу Тиле с той лишь разницей, что вместо этилнитрита берется амилнитрит, получающийся взаимодействием изоами- лового спирта и нитрита натрия:

СвНцОН + $NaNO_a$ + НС1 -> $C_6H_{lx}ONO$ -f NaCl + H_20.

Амилнитрит представляет собой светло-желтое масло, не растворяющееся в воде и хорошо растворяющееся в спирте; кипит при 97—94° С, плотность 0,902. Пары амилнитрита действуют на организм, вызывая головокружение и головную боль. По патенту Штолле способ получения азотистоводородной кислоты из гидразинсульфата и амилнитрита заключается в следующем. Гидразинсульфат (1 кг) в течение 5 ч перемешивают с едким калием (1 кг) и водой (2 л), затем прибавляют этиловый спирт (4 л), едкий калий (1 кг) и амилнитрит (1,5 кг). Всю массу перемешивают или взбалтывают в течение 40 ч. Основную массу спирта отгоняют и прибавляют сернокислый аммоний (0,75 кг); амиловый спирт отгоняют с водяными парами, оставшуюся жидкость доводят водой до 5 л, прибавляют серную кислоту (0,5 кг) и дистиллируют. Выход азотистоводородной кислоты составляет 60— 70% теоретического.

Недостаток способа Штолле заключается в том, что после окончания реакции в растворе находится азид и сульфат натрия, причем для изолирования азида Штолле рекомендует переводить его в летучую азотистоводородную кислоту.

Одним из более поздних является способ получения азида натрия из гидразина, предложенный Штаудингером [247] в 1913 г. Он отличается от предыдущих тем, что в качестве окислителя гидразина берется не соль или эфир азотистой кислоты, а нитро- зосоединение. Наиболее удобен дифенилнитрозоамин — продукт цитрозирования дифениламина. Реакция взаимодействия протекает в спиртово-щелочной среде:

$(C_6H_5)_2$ N - NO + N_2H_4 + NaOH $(C_6H_5)_2$ NH + NaN_3 +

+ $2H_20$.

Дифенилнитрозоамин получается при взаимодействии спиртового раствора дифениламина с нитритом натрия в кислой среде

$(C_6H_6)_2$NH + $NaN0_2$ + HC1 -> —

$(C_6H_6)_2$N—NO + NaCl + H_20.

Дифенилнитрозоамин — бледно-желтые таблетки с температурой плавления 65,5° С, не растворяется в воде, с трудом растворяется в спирте и

лигроине на холоде и легко при нагревании, очень легко растворяется в теплом бензоле; стоек при хранении и удобен в обращении.

Способ Штаудингера выгодно отличается от способа Штолле тем, что применение дифениламина дешевле и удобнее, чем амилового спирта. По Штаудингеру азид натрия получается следующим образом. Раствор одной молекулы едкого натрия в 20 частях этилового или метилового спирта приливают к одной молекуле гидразин-гидрата, затем к горячей реакционной жидкости медленно приливают концентрированный раствор дифе- нилнитрозоамина в спирте. После нескольких часов кипячения из реакционной жидкости выделяется 70% азида натрия почти в чистом виде, который по охлаждении отфильтровывают. Полученный обратно дифениламин почти чист и после высушивания снова может быть применен для получения дифенилнитрозоамина.

Этот способ можно изменить: вместо чистого дифенилнитрозоамина можно применять спиртовый раствор дифениламина, к которому прибавлено рассчитанное количество азотистой кислоты или нитрита натрия и соляной кислоты.

Азид натрия можно также получить из производного гидразина — семикарбазида NH_2—CO—$NHNH_2$.

Процесс получения азида натрия из семикарбазида может быть выражен следующими реакциями:

$$H_2CONHNH_2 + HO\ NO — 2H_20 + H_2NCON_3;$$

$$H_2NCON_3 + NaOH \rightarrow NaN_3 + C0_2 + NH_3.$$

Для получения семикарбазида можно использовать работы Тиле [267] по получению нитромочевины и работы ряда авторов (см. ниже) по электровосстановлению нитромочевины до семикарбазида

$$H_2N\text{-}CO—NH_2\sim,\ H_2NCONH_2HNO_3— H_2NCONHNO_2\text{-}\wedge —$$

$$H_2NCONHNH_2.$$

Мочевина ■— кристаллическое вещество, плавящееся при 132° С, хорошо растворяется в воде, с сильными кислотами способна давать соли (как однокислотное основание).

Нитромочевина — белое кристаллическое вещество, плавящееся с разложением при температуре 150—164° С, с трудом растворяется в холодной воде, легко — в горячей. Концентрированный водный раствор нитромочевины разлагается при нагревании выше 60° С с энергичным выделением газов. Раствор нитромочевины в концентрированной серной кислоте разлагается при •комнатной температуре с выделением закиси азота и образованием азотной кислоты.

Нитромочевина приготовляется из азотнокислой мочевины, получаемой при взаимодействии мочевины и азотной кислоты. При загрузке азотнокислой мочевины в 95%-ную серную кислоту происходит реакция дегидратации с образованием при этом нитромочевины:

$$H_2NC0NH_2HN0_3 \qquad H_2NC0NHN0_2.$$

После отжатия кислоты нитромочевина промывается холодной водой.

Семикарбазид $H_2NCONHNH_2$ — кристаллическое вещество, плавящееся при 96—97° С. Подобно мочевине семикарбазид является основанием и с кислотами образует соли, хорошо растворимые в воде.

Тиле [267] предложил способ получения семикарбазида восстановлением нитромочевины цинковой пылью в солянокислой среде, при этом выход продукта составляет не больше 20— 25% теоретического (образуется малоустойчивая нитрозомоче- вина). Еще в 1925 г. [55] был разработан способ электролитического восстановления нитромочевины на ртутном катоде в растворе 20%-ной серной кислоты при температуре -[-5° С и плотности тока 0,06А на $см^2$ поверхности катода. По этому способу после частичного упаривания раствора отфильтровывают сернокислый семикарбазид, промывают абсолютным спиртом, сушат на воздухе и получают выход 61—69% теоретического. Вещество плавится с разложением при 144—145° С. Для получения азида карбаминовой кислоты можно воспользоваться раствором семи- карбазидсульфата в серной кислоте (не выделяя кристаллического семикарбазидсульфата) с последующей обработкой его нитритом натрия.

Азид карбаминовой кислоты H_2NCON_3 — кристаллическое вещество с температурой плавления 94° С. При нагревании с водой он гидролизуется с образованием аммиака, азотистоводородной кислоты и углекислоты

$$H_2NCON_3 + H_20 \rightarrow C0_2 + NH_3 + HN_3.$$

При действии щелочей на водные растворы азида карбаминовой кислоты при нагревании образуется азид натрия

$$H_2NCON_3 + NaOH \rightarrow C0_2 + NH_S + NaN_3.$$

Из водных растворов азида натрия можно получить кондиционный азид свинца. Аналогично описанному способу получения азида натрия из мочевины можно получить азид натрия из азотнокислого гуанидина по следующей схеме:

$$H_2N—C—NHNH_2\text{-}HN0_3 — H_2NCNHNHN0_2 \rightarrow$$

$$H_2NCNHNHNH_2 \rightarrow NaN_3 + + NaHCNH_2 + H_20.$$

Получение азида натрия из закиси азота и амида натрия

Свойства закиси азота. В 1892 г. Вислиценус [292] взял патент на новый способ получения азотистоводородной кислоты. Его способ основывается на конденсации закиси азота с аммиаком. Однако, как указано в патенте, эти газы непосредственно друг на друга не действуют, даже если их смеси пропу-

екать при повышенной температуре над сильным основанием, обладающим водоотнимающими свойствами. Соли азотистоводородной кислоты образуются при пропускании закиси азота над более или менее нагретым амидом металла. Например, амид натрия реагирует по следующему уравнению:

$$NaNH_2 + N_20 \rightarrow NaN_3 + H_20.$$

Так как согласно этому уравнению образуется вода, которая затем реагирует с амидом натрия, то наиболее точно реакция будет выражаться следующим уравнением:

$$2NaNH_2 + N_20 \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_S.$$

Жоанни [166] исследовал действие закиси азота на раствор калия и натрия в жидком аммиаке при низкой температуре (—35° С). При этом вначале происходит поглощение закиси азота с выделением азота. После удаления аммиака полученное вещество растворяется в воде без выделения газообразных продуктов. При исследовании образовавшегося вещества в нем обнаружен азид взятого металла.

Клюзиус и Эффенбергер провели интересное изучение [80] механизма образования азида натрия из амида натрия и меченой закиси азота ($N—N^{15}—O$) по реакции

$$\underset{a)}{NaNH_2} + \underset{(Ь)(c)}{ONN} = NaNjNaNj + H_20$$

с последующим гидролизом избытка амида натрия, образующегося при реакции водой

$$NaNH_2 + H_20 \rightarrow NaOH + NH_3. \qquad (2.5)$$

Реакцию проводили при 170—190° С в течение 36—48 ч, а затем определяли распределением N^{15} в продуктах.

Показано, что весь образующийся при реакции (2.5) аммиак в изотопном обмене не участвует. Атом азота (а) из амида натрия становится крайним атомом в азиде. Азоты (Ь) и (с) закиси азота распределяются между положениями 1 и 2 в азиде по схеме

$$NaNH_2 + ON^{15}N + H_20 — NaNN^{15}N\ (20\%) +$$
$$+ NaNNN^{15}\ (80\%).$$

Позднее Клюзиус и Шумахер [80] продолжали исследование реакции закиси азота с амидами лития, натрия, калия, рубидия, цезия, кальция, стронция, бария и цинка, причем применялась закись азота с меченым атомом азота (N^{15}). В результате были получены два различных вида азидов — $N^{15}NNMe$ и $NN^{15}NMe$, что указывает на две одновременно протекающие реакции. Пропорция $NN^{15}NMe$ увеличивалась по мере уменьшения радиуса как для одновалентного, так и для двухвалентного иона.

В 1904 г. Даннис и Броун [95] тщательно изучили реакцию получения азида натрия по способу Вислиценуса. Они изучали

условия получения закиси азота, амида натрия при действии аммиака на металлический натрий и азида натрия. На основании критического разбора всех известных способов получения азотистоводородной кислоты Деннис и Броун пришли к выводу, что способ Вислиценуса практичнее всех других.

Процесс получения азида натрия из закиси азота и амида натрия, принятый в большинстве стран, состоит из получения закиси азота, амида натрия и азида натрия.

Закись азота N_20 впервые была получена в 1776 г. Пристлеем и в чистом виде в 1799 г. Дэви, который открыл ее опьяняющее действие и назвал ее «веселящим газом».

Закись азота — бесцветный газ с особым слабым характерным приятным запахом. Масса 1 л при 0°С и давлении 760 мм рт. ст. равна 1,977 г. Закись азота хорошо растворяется в холодной воде, хуже — в нагретой. В 100 объемах воды при 0° С растворяется 130,5, при 10° С — 92,0, при 15° С — 77,8, при 20° С — 67,0 и при 25° С — 59,6 объема закиси азота.

Водный раствор закиси азота имеет сладковатый вкус и при кипячении полностью выделяет закись азота. Закись азота хорошо растворяется в этиловом спирте (в 100 объемах спирта при 0° С растворяется 418 объемов закиси азота), а также в этиловом эфире.

Закись азота легко сгущается при действии холода и высокого давления; при 15° С для сгущения достаточно давления около 40 $кгс/см^2$ [20]. Так как закись азота сжижается сравнительно легко, а охлаждение, -производимое жидкой закисью азота, значительно, то для исследований при низких температурах прежде часто пользовались закисью азота и сжиженной углекислотой.

Сжиженная закись азота — весьма подвижная бесцветная жидкость, кипящая при ■—89,8° С, разъедающая кожу, неспособная в холодном состоянии окислять ни металлический калий, ни фосфор, ни уголь. Плотность жидкой закиси азота ниже, чем у воды (при 0° С = 0,910, при 10° С = 0,856, при 35° С = 0,60, при 39° С = 0,45), температура плавления около —102° С [20].

Тлеющая лучина, введенная в атмосферу закиси азота, вспыхивает пламенем, а фосфор, сера и другие горючие вещества горят в ней с такой силой, как в кислороде. Во всех этих случаях образуются окислы и освобождается азот.

Скорость, с которой горючие вещества соединяются с кислородом, полученным из закиси азота, обусловливается тем, что закись азота, эндотермическое соединение и теплота, освобождающаяся при ее разложении, способствуют дальнейшему горению:

$$2N_20 — 2N_2 + 0_2 + 2,18 \text{ ккал.}$$

Процентное содержание кислорода в продуктах распада выше, чем в воздухе, следовательно, условия для горения в закиси азота лучше, чем в воздухе.

Смесь закиси азота с водородом взрывается аналогично гремучему газу:

$$N_2O + H_2 — N_2 + H_2O + 86,4 \text{ ккал.}$$

Смесь закиси азота с аммиаком при воспламенении взрывается с большой силой:

$$3N_2O + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O.$$

При нагревании до 900° С закись азота распадается $2N_2O \rightarrow$

$$2N_2 + O_2.$$

Как уже было указано, закись азота на холоде не обнаруживает таких свойств, как свободный кислород. Отщепление кислорода от N_2O идет только при достаточно высокой температуре. Окись азота при смешении с закисью азота не дает красной че- тырехокиси. Металлы не ржавеют в закиси азота, и гемоглобин крови не может использовать ее как источник кислорода. В атмосфере чистой закиси азота человек дышать не может, он задыхается.

При введении закиси азота в смеси с воздухом в дыхательные органы, следовательно, в кровь (с учетом растворимости закиси азота), она вызывает своеобразное опьянение, сопровождающееся оживленными движениями и ослаблением болевых ощущений. При повторном вдыхании в смеси с воздухом наступает бесчувственное состояние. Определенная смесь этого газа с достаточным количеством воздуха, необходимого для поддержания жизни, употребляется в качестве обезболивающего (анестезирующего) средства в клинической практике. Продолжительное вдыхание закиси азота смертельно.

Обычно закись азота получают по реакции Дэви нагреванием сухой азотноаммониевой соли

$$NH_4NO_3 \text{ -^iNaOjH- } 2H_2O$$

или нагреванием смеси какой-нибудь соли аммония (например, сульфата аммония) с каким-либо нитратом (например, нитратом натрия). В 1926 г. Чэпман получил закись азота из азота и кисло- . рода при действии электрических разрядов под давлением около 8 мм рт. ст.

В производственных условиях закись азота получают при разложении нитрата аммония. Реакция его разложения изучалась различными исследователями и в зависимости от ряда факторов протекала различно.

Нитрат аммония при нагревании несколько выше температуры плавления (сухой нитрат аммония плавится при 169,6° С), разлагается по реакции

$$NH_4NO_3 \; NH_3 + HNO_3. \quad (2.6)$$

Реакция разложения на закись азота и воду изучалась Вертело, Томсеном и Велеем. Первые два исследователя нашли, что эта реакция экзотермична

$$NH_4N0_3\ N_20 + 2H_20 + 8,8\ ккал. \quad (2.7)$$

Белей установил, что скорость разложения зависит от количества не только нитрата аммония, но и свободной азотной кислоты, и что при избытке аммиака реакция прекращается даже при температурах на 50—60° С выше обычной температуры.

Скорость разложения нитрата аммония сильно повышается в присутствии тонкоизмельченных веществ, таких как стекло, графит, губчатая платина и т. д., при этом выделяются не NH_3 и N_20, а другие газы.

Так, было показано, что при прибавлении к нитрату аммония платиновой черни выделяется азот

$$5NH_4N0_3 — 4N_2 + 9H_gO + 2HN0_3. \quad (2.8)$$

Основными реакциями разложения нитрата аммония при температуре до 270° С являются (2.6) и (2.7). Расплавленный нитрат аммония при нагревании выше 250—260° С может выделять окислы азота, азот и воду:

$$NH_4N0_3-,\ 0,5N_2 + NO + 2H_aO;$$
$$4NH_4N0_3 -> 3N_2 + N_20_4 + 8H_20;$$

$$3NH_4N0_3-> 2N_2 + N_20_3 + 6H_20.$$

Саундерс (1922 г.), основываясь на результатах газового анализа, пришел к убеждению, что основными реакциями разложения при температуре до 260° С являются (2.6) и (2.7), а также реакция

$$5NH_3 + 3HN0_3-\wedge 4N_2 + 9H_20. \quad (2.9)$$

Разложение при взрыве, по его мнению, протекает по реакции $8NH_4N0_3$ —

$$16H_20 + 2N0_2 + 4\ NO + 5N_2.$$

Интересно отметить, что реакции (2.6) и (2.9) в итоге дают реакцию (2.8). Таким образом, для нормального процесса образования закиси азота путем разложения нитрата аммония его, температурный режим и степень чистоты имеют исключительное значение. •

Как уже было указано, температура плавления сухой аммонийной селитры 169,6°С; с увеличением влажности она снижается, а именно:

Содержание H_20 ....1,05 2,01 3,2 4,32 6.24 8,76
Температура плавления, °С 154 143 131 120 110 98

В аммонийной селитре, употребляемой на производство закиси азота, допускается не более 0,5% влаги. Плотность аммонийной
селитры 1,725; растворимость в 100 г воды: при 0° С растворяется 118,3 г, при 25° С — 214,2 г, при 50° С — 371,0 г и при 100° С — 871,0 г.

Известно, что аммонийная селитра, очень гигроскопична, поэтому при повышенной влажности селитру до передачи для производства закиси азота следует измельчить и сушить в течение нескольких часов при 80—110° С на полых железных плитах, обогреваемых паром.

Самое важное условие для получения высокопроцентной закиси азота — это чистота селитры и рациональное устройство реторты для ее разложения.

Годность поступающей для производства закиси азота аммонийной селитры должна быть удостоверена соответствующими документами ЦЗЛ и ОТ К.

П о л у ч е н и е   з а к и с и   а з о т а. Разложение аммонийной селитры производится в цилиндрических алюминиевых аппаратах (ретортах) емкостью до 150 л. В крышке реторты (рис. 2.2), закрепленной на болтах, имеются три отверстия: одно — для гильзы термометра или термопары, другое — загрузочное и третье — для выхода получаемого газа. Каждая реторта имеет самостоятельную электрообмотку и электротепловую изоляцию.

Последовательность операций при получении закиси азота на ретортах периодического действия следующая. Реторту для просушки нагревают до 240—245° С и при выключенном электрообогреве быстро загружают в нее 20 кг измельченной аммонийной селитры из алюминиевого (или нержавеющей стали) сосуда; затем загрузочное отверстие закрывают и включают электрообогрев. Реторту нагревают до начала разложения (температура 240—245° С), дальнейшее разложение происходит за счет теплоты реакции. Предельная температура в реторте не должна превышать 280° С.

Сырой газ, полученный при разложении селитры, по газопроводу направляется в холодильник из нержавеющей стали (рис. 2.3), охлаждаемый проточной водой. В холодильнике (емкость бака 300 л) конденсируются пары воды, частично растворяющие в себе окислы азота и азотную кислоту. Азотная и азотистая кислоты с аммиаком образуют нитраты и нитриты аммония, их растворы в воде через сифон стекают в канализацию.

После холодильника сырая закись азота для очистки от других окислов азота направляется (под напором, создаваемым газами) через последовательно соединенные железные промывные башни (скрубберы). Верхняя часть башни — сборник, в который периодически сжатым воздухом подается 8—35%-ный раствор щелочи. В сборнике имеется изогнутая трубка с вентилем; один ее конец открыт и находится все время над слоем жидкости, другой проходит в среднюю часть башни и заканчивается оросителем. Назначение трубки — направлять щелочь из верхнего сборника

в среднюю часть башни для орошения насадки. Средняя часть башни представляет собой вертикальный цилиндр, заполненный насадкой из керамиковых колец. Емкость башни около 800 л.

Работа башни основана на принципе противотока. Закись азота входит в нижнюю часть башни и поднимается вверх, а сверху из сборника стекает по насадке щелочь, на своем пути очищающая

Рис. 2.2. Алюминиева разложения нитрата аммония:
1 — газопровод; 2 — электрообогрев

Рис. 2.3. Схема холодильника:
1 — змеевик холодильника; 2 — патрубок змеевика; 3 — трубка для прохождения воды

закись азота от других окислов азота; при этом происходят следующие реакции:

$$3N0_2 + 2NaOH — 2NaN0_3 + NO + H_20;$$

$$3N0_2 + H_20 \text{ -» } 2HN0_3 + NO;$$

$$HN0_3 \text{ -f } NaOH — 2NaN0_3 \text{ -f } H_20;$$

$$2 NO + 0_2 — 2N0_3;$$

$$2N0_2 \text{ -f } 2NaOH — NaN0_3 \text{ -f } NaN0_2 \text{ -f } H_20.$$

Щелочь стекает в нижний сборник и оттуда обратно в монжус.

Очищенная закись азота поступает в газгольдер. Количество закиси азота в газгольдере контролируется по поднятию его колокола (по сигнальным лампам). Разложение 20 кг нитрата аммония длится 2—2,5 ч.

Одним из основных показателей, определяющих качество азида натрия, является степень чистоты закиси азота. Вредными примесями в ней являются кислород, другие окислы азота, вода, углекислый газ.

Кислород, взаимодействуя с амидом натрия, дает ряд продуктов окисления (нитриты и др.). Вода разлагает амид натрия с образованием щелочи и аммиака

$$NaNH_2 \text{ -f } H_20 — NaOH \text{ -f } NH_3.$$

С окислами азота амид натрия весьма энергично вступает в реакцию (вплоть до воспламенения); амид натрия реагирует также с углекислым газом с образованием карбонатов. Балластом, иногда тормозящим реакцию, является азот, который также может попадать в закись азота. Кроме того, окислы азота (кроме закиси) корродируют железные газопроводы и стенки скрубберов. Поэтому понятно, что в производстве азида натрия получению высокопроцентной закиси азота уделено большое внимание. При работе на ретортах периодического действия при благоприятных условиях работы (отсутствие перегревом селитры, сухая аммонийная селитра, отсутствие подсоса воздуха извне и т. п.) состав сырого газа после прохождения через холодильник приблизительно следующий: 80% N_20, 18% NH_3, N_2, NO.

При неправильной работе реторты содержание закиси азота в газе 45% и ниже.

Основные недостатки способа периодического получения закиси азота: негерметичность аппарата для разложения аммонийной селитры (подсос воздуха); непостоянство температуры разложения аммонийной селитры, что влияет на состав образующегося газа; эксплуатационные неудобства.

В Германии во время второй мировой войны получение закиси азота при производстве азида натрия по способу Висли- ценуса осуществлялось следующим образом. В реакторы без мешалки емкостью 125 л загружали 15 кг нитрата натрия, 15 кг нитрата калия и 25 кг нитрата аммония. Реактор нагревали газовой горелкой до 240—250° С и приливали тонкой струей 70%- ный раствор аммонийной селитры.

Получение закиси азота осуществлялось непрерывно в процессе приливания раствора аммонийной селитры.

Благодаря испарению влаги, вводимой с аммонийной селитрой, температура поддерживалась почти постоянной (колебания в несколько градусов), что очень важно для выхода и качества получаемой закиси азота.

Скорость подачи раствора регулировалась таким образом, что с одного реактора получали 4—5 $м^3$ газа в час. В дальнейшем скорость подачи регулировалась расходом газа на азидиро- вание.

Для очистки газ пропускался через два холодильника, два промывателя с серной кислотой (для осушки), один со щелочью для отделения от других окислов азота и снова через два промывателя с серной кислотой. В качестве промывателей на некоторых немецких заводах использовались большие стеклянные бутыли. Из промывателя газ проходил через брызгоулавливатель, наполненный кусковой известью, и затем через газовый счетчик направлялся в реактор получения азида натрия.

Контроль работы аппарата осуществлялся периодическими анализами закиси азота. Нормальное содержание в газе N_20 равно 90—95%.

Натриевая и калиевая селитры в аппарате не расходовались. Разложившуюся часть первоначально загруженной аммонийной селитры пополняли, добавляя ежедневно в аппарат 20—25 кг селитры.

Учитывая, что в настоящее время клиническая хирургическая практика требует значительных количеств закиси азота высшей степени чистоты, целесообразно сосредоточить в одном месте в системе химико-фармацевтической или химической промышленности выпуск жидкой закиси азота и ликвидировать технически устаревшие установки на заводах по выпуску средств инициирования.

А м и д н а т р и я и е г о с в о й с т в а . В 1864 г. Вейль [20], действуя аммиаком на натрий при обыкновенной температуре и значительных давлениях, получил жидкое вещество, которое позднее

исследовал Жоанни. Разлагая это вещество при обыкновенной температуре, Жоанни в 1891 г получил водород и амид натрия * в виде бесцветных кристаллов, растворяющихся в воде.

Химический чистый амид натрия — бесцветная кристаллическая масса, плотностью 1,39 (при 25° С), по своей структуре — типичная соль с анионом NH_2. Температура плавления 210° С, теплота образования $ЛH_{298}$ = —28,4 ккал/моль. Расплавленный амид натрия растворяет металлический натрий, но не вступает с ним в соединение; раствор имеет темно-голубой цвет. При температуре около 400° С амид натрия возгоняется и при дальнейшем нагревании (около 500° С) разлагается. Технический амид натрия обычно окрашен в зеленовато-серый цвет.

Амид натрия отличается исключительной реакционной способностью; с водой он реагирует весьма энергично с образованием щелочи

$$NaNH_2 + H_20 — NaOH + NH_3.$$

Углекислота и кислород действуют на амид натрия с образованием карбонатов и нитритов. В связи с такой реакционной способностью практический интерес представляло изучение действия расплавленного амида натрия на различные материалы.

Еще Тизерлей [270], изучавший образование амидов натрия, калия и лития при действии аммиака на соответствующие расплавленные металлы, указал, что стекло для этой цели совершенно не годится. Фарфор взаимодействует с амидом натрия, и особенно энергично протекает реакция при температуре выше 300° С; даже платина заметно корродируется им.

Для приготовления больших количеств амида натрия Тизерлей с успехом применял железные полированные реторты (загрузка 500 г натрия) со съемным верхом. Аммиак тщательно высушивался, проходя через ряд цилиндров, наполненных известью и плавленым едким калием и длинную трубку, содержавшую натрий в виде проволоки для поглощения кислорода и остатков влаги. После загрузки реторты натрием из нее удаляли воздух потоком аммиака при помощи стеклянной трубки, доходившей до поверхности натрия. Реторту нагревали газовыми горелками до 300—400° С, и процесс длился несколько часов. Конец процесса определяли по отсутствию водорода в газах, выходящих из реторты. Реторту охлаждали в потоке аммиака, амид натрия разбивали на куски и хранили под слоем бензола или сухого эфира. Выход был почти теоретический.

Тизерлей указывает, что амид натрия — белое кристаллическое вещество. Бурый, зеленый или желтый цвет амида натрия, о котором иногда упоминают, по Тизерлею, вызывается углем, образующимся из примеси нефтепродуктов, в которых хранится натрий, а также следами кремния, извлеченного из стеклянной посуды и т. д. Тизерлей проводил опыты, чтобы установить, не образуется ли при взаимодействии металлического натрия с аммиаком динатрийимид Na_2NH или нитрид натрия Na_3N. Он исследовал действие высокой температуры над амид натрия, чтобы определить, не происходит ли при этом его распад с образованием нитрида'$3NaNH_2$—> $Na_3N + 2NH_3$, а также действие металлического натрия на амид натрия для изучения возможности образования динатрийимида $2NaNH_2 + 2Na$ —* $2Na_2NH$ -f- H,,. В обоих случаях был получен отрицательный ответ.

Действие расплавленного амида натрия на фарфор, стекло, железо, никель, серебро и платину изучали Деннис и Броун [95]. При помещении расплавленного амида натрия в фарфоровый тигель глазурь исчезала и появлялся темно-коричневый осадок (очевидно, вследствие действия амида

натрия выделялся кремний); поверхность стекла, соприкасающегося с расплавленным амидом натрия, тускнела. Помещая расплавленный амид натрия в серебряный тигель, Деннис и Броун заметили, что при затвердевании амида натрия и последующей обработке его водой выпадали серебряные блестки. Даже на платину амид натрия оказывает корродирующее действие. В железных сосудах расплавленный амид натрия действует на карбид железа, причем образуются цианистые соединения, от которых трудно освободить азотистоводородную кислоту. По Деннису и Броуну, никель наиболее пригодный металл для аппаратуры при работе с амидом натрия.

При производстве амида натрия для промышленности цианистых соединений степень его чистоты не имеет решающего значения и здесь может быть применена чугунная аппаратура. В промышленности амид натрия получают обычно по способу Кастнера, для чего применяют чугунные реторты, имеющие ряд перегородок, опущенных в расплавленный металлический натрий. Реторту нагревают до 300—400° С, наполняют ее расплавленным металлическим натрием и пропускают поток аммиака. Амид натрия опускается на дно реторты и выводится из сферы реакции.

В 1934 г. Войнилович и др. [7] разработали способ получения амида натрия электролизом хлорида натрия в аммиачном растворе:

$$NaCl \text{ -f } NH_3 \text{ — } NaNH_a \text{ -f } 0,5C1_2 \text{ -f } 0,5H_2.$$

Для проведения этого электролиза служил автоклав, рассчитанный на 25 кгс/см[17]. Корпус автоклава являлся катодом. В центре корпуса был установлен графитовый анод, окруженный асбестовой диафрагмой, разделявшей анодное и катодное пространства. В зависимости от условий опыта анод можно было приводить во вращение, чем достигалось перемешивание электролита. Электролизер имел вентили в анодном и катодном пространствах для анализа и отвода газов. Температура во время опыта была 0— 10° С, средняя плотность тока на аноде — 0,82 А/$см^2$, на катоде — 0,175 А/$см^2$. Напряжение 4—5 В на зажимах электролизера поддерживалось при помощи реостатов. В результате электролиза в катодном пространстве получался амид натрия, который оседал на дно автоклава в виде белого кристаллического осадка. Газообразная фаза обогащалась водородом, выделявшимся в результате реакции. В анодном пространстве выделялся хлор, который реагировал с газообразным аммиаком до хлористого аммония с выделением элементарного азота:

$$3C1_2 + 4NH_3 \text{ -» } NC1_3 + 3NH_4C1;$$

$$NC1_3 + 4NH_3 \text{ — } N_2 + 3NH_4C1;$$

$$3C1_2 + 8NH_3 \longrightarrow N_2 + 6NH_4C1.$$

Недостатком указанного способа получения амида натрия для производства азида натрия является примесь к амиду натрия поваренной соли.

В промышленности амид натрия является промежуточным продуктом при производстве цианистых соединений, а также находит применение при органических синтезах в качестве конденсирующего агента.

П о л у ч е н и е   а м и д а   н а т р и я. В промышленности инициирующих взрывчатых веществ амид натрия получают путем

металлического натрия; 2—трубка для введения аммиа

барботирования газообразного аммиака через слой расплавленного металлического натрия.

Металлический натрий — мягкий металл серебристо-белого цвета с температурой плавления 97,5° С, кипит при 880° С, плотность 0,97 при 20° С. На воздухе легко окисляется. Металлический натрий, применяемый в производстве азида натрия, должен содержать натрия не менее 99,5%, металлического калия должно быть не более 0,2%.

Металлический натрий поступает на производство в герметически закрытых железных барабанах массой по 100 кг, натрий

находится в виде кусков (болванок), залитых минеральным (трансформаторным) маслом.

В аммиаке, употребляемом для амидирования, допускается наличие влажности не более 1%.

Амидный аппарат — вертикальный цилиндр из нержавеющей стали емкостью 200 л с герметически (на болтах) закрывающейся крышкой (рис. 2.4). В крышке имеются штуцер с трубкой для введения аммиака, проходящей внутрь аппарата и оканчивающейся кольцевым барботером на расстоянии 15—20 мм от днища; штуцер для выхода газообразных продуктов реакции; трубка, служащая футляром для термометра или термопары и загрузочное отверстие, закрывающееся стальной крышкой на болтах.

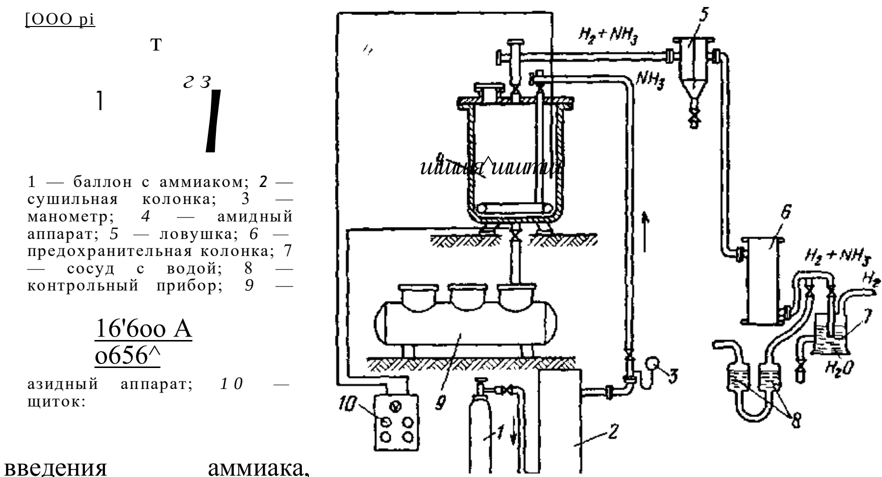


Рис. 2.5. Схема установки для получения амида натрия:

1 — баллон с аммиаком; 2 — сушильная колонка; 3 — манометр; 4 — амидный аппарат; 5 — ловушка; 6 — предохранительная колонка; 7 — сосуд с водой; 8 — контрольный прибор; 9 — азидный аппарат; 10 — щиток:

В нижней части корпуса амидного аппарата имеется спускная труба для спуска амида натрия в азидный аппарат. Наружная боковая поверхность амидного аппарата и спускная труба имеют для обогрева электрообмотку и тепловую изоляцию.

Аммиак для амидирования (рис. 2.5) поступает в мастерскую в жидком виде в стальных баллонах /. Аммиачные баллоны помещаются в водяную баню при 30° С. На пути к амидному аппарату аммиак проходит сушильную колонку *2*, заполненную кусковой щелочью (КОН и NaOH). Из сушильной колонки аммиак поступает *в* барботер амидного аппарата *4*, из которого газы по выходящему газопроводу попадают в ловушку *5* для улавливания ча

стичек амида натрия, вылетающих вместе с отходящими газами. После ловушки газы попадают в предохранительную колонку *6* (предохраняет от засасывания воды в амидный аппарат) и дальше направляются в сосуд 7 с водой для поглощения не вступившего в реакцию аммиака.

Перед пуском в работу амидный аппарат нагревается до 150—200° С. Металлический натрий тщательно вытирают ветошью от масла и разрезают на куски, размер которых не должен превышать диаметр загрузочного отверстия. Для одной операции загружают 28 кг металлического натрия. Перед его загрузкой электрообогрев выключают и аппарат 5—10 мин продувают аммиаком. После загрузки амидного аппарата загрузочное отверстие закрывают крышкой на болтах и включают обогрев аппарата. Когда температура достигнет 360° С, начинают процесс амидирования, для чего через слой расплавленного металлического натрия пропускают аммиак

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2 + 42\ ккал.$$

Скорость реакции амидирования зависит от количества аммиака, поступающего в единицу времени, и от температуры, при которой ведут процесс. В начале амидирования температуру доводят до 380° С. Когда реакция достигнет достаточной скорости и в отработанном газе будет 80% водорода, температуру аппарата снижают до 340—350° С, так как ведение процесса при 370— 380° С из-за возгонки амида натрия может привести к забиванию газопроводов с вытекающими отсюда последствиями (выбросом расплавленной массы через входящую линию).

Скорость и конец реакции амидирования определяются анализом отходящих газов (содержанием водорода, аммиака). В конце аммидирования содержание водорода в отходящем газе определяют каждые полчаса, в конце реакции оно должно быть 2—8%. Продолжительность процесса амидирования должна быть 18— 27 ч. На амидирование 28 кг металлического натрия нужно затратить 35—40 кг аммиака.

На качестве и выходе амида натрия вредно отражается пропускание аммиака в аппарат после того, как весь металлический натрий прореагировал (так называемое переамидирование). Переамидирование приводит к разрушению готового амида натрия (следовательно, к снижению выхода) и загрязнению его примесями. Для получения амида натрия в Германии на некоторых заводах в аппарат, нагретый газовой горелкой до 180° С, загружали 25 кг металлического натрия, расплавляли его, нагревали до 350—360° С и при этой температуре через два барботера пропускали из баллона аммиак. Процесс контролировали по количеству отходящего аммиака. Амид натрия при температуре 300° С выпускали постепенно (в два приема) в аппарат азидирования. После этого аппарат охлаждали до 180° С и снова начинали процесс. Выпускное отверстие из амидного аппарата находилось не у самого дна. Это позволяло оставлять в аппарате 10—15 кг продукта от предыдущего процесса, что значительно ускоряло плавку металлического натрия при следующем процессе. Расход аммиака 22—23 кг на 25 кг металлического натрия.

П о л у ч е н и е   а з и д а   н а т р и я. Азид натрия получается при взаимодействии закиси азота и амида натрия:

$$2NaNH_2 + N_AO — NaN_3 + NaOH + NH_3.$$

На выход азида натрия влияет качество применяемой закиси азота и режим ее подачи. Было установлено, что с увеличением процента закиси азота в газе и уменьшением содержания воздуха

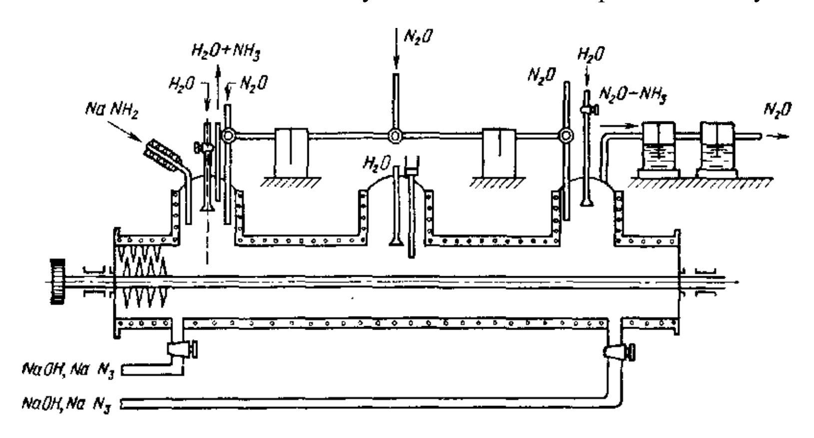


Рис. 2.6. Схема азидного аппарата

скорость реакции азидирования и выход продукта возрастает. При работе с 20%-ной закисью азота выход азида натрия уменьшается в 2,5—3 раза.

Азидный аппарат — стальной горизонтально расположенный цилиндр с мешалкой (рис. 2.6). В корпус азидного аппарата вварены три колонки с крышками, в которых имеются отверстия для входа и выхода газов, выпуска воды, спуска амида натрия, выхода паров воды при выщелачивании и футляра термопары. В нижней части корпуса аппарата имеется патрубок для спуска раствора продуктов реакции азидирования.

Для обогрева на боковой наружной поверхности аппарата имеются три секции электрообмотки и электротепловая изоляция. Управление каждой секции отдельное и выведено на контрольную доску с гальванометрами, показывающими температуру одновременно в трех точках аппарата. На внутренней его поверхнос-и по всей длине вварены два ряда конусообразных зубьев. По горизонтальной оси аппарата проходит мешалка, представляющая собой вал, на который насажены конусообразные зубья. Зубья мешалки и корпуса служат для перемешивания и перетирания продуктов реакции (расплавленного амида натрия, газообразной закиси и твердых азида натрия и едкого натрия). Но даже при таком перемешивании не удается избежать комкования массы (обволакивания амида натрия азидом натрия и щелочью), что приводит к значительному замедлению реакции азидирования^

Во время азидирования нельзя допускать остановки мешалки, но если это все же произойдет, то мешалку следует проворачивать вручную и срочно устранить причину, вызвавшую ее остановку.

Порядок работы на азидном аппарате следующий. Перед загрузкой амида натрия, ввиду его исключительной реакционной способности, амидный аппарат необходимо тщательно просушить, для чего его нагревают до 170—200° С. Чтобы проверить чистоту и исправность газопровода и аппарата, в течение 5— 10 мин азидный аппарат продувают аммиаком. Спуск амида натрия из амидного в азидный аппарат производят при вращающейся мешалке (100 об/мин) и температуре 350° С в амидном аппарате, при этом его

спускная труба должна быть хорошо обогрета. По окончании загрузки амидный аппарат и спускную линию продувают аммиаком.

Реакция образования азида натрия протекает с выделением тепла, поэтому большую часть времени реакция может идти без внешнего подогрева. При температуре 200° С скорость реакции азидирования мала, с повышением температуры она возрастает. При температуре 250° С и выше скорость реакции так велика, что может привести к взрывчатому разложению. Поэтому процесс азидирования ведут при 200—220° С. При этой температуре в азидный аппарат пускают закись азота, предварительно подвергнутую сушке в сушильной колонке с хлористым кальцием, представляющей собой стальной цилиндр с днищем и крышкой на болтах; внутри колонки имеется вал с тарелками, на которые укладывается обезвоженный хлористый кальций.

Во время пуска закиси азота могут происходить «щелчки», вызываемые попаданием в аппарат влаги или окислов азота. В этом случае необходимо временно прекратить подачу закиси азота и снизить в аппарате температуру до 220° С, а закись азота проверить на содержание воды и окислов азота.

Для более равномерного протекания процесса закись азота пропускают поочередно через крайние колонки. При понижении температуры в азидном аппарате ниже 200° С включают электроподогрев, при повышении температуры выше 230° С прекращают доступ закиси азота.

Избыток закиси азота вместе с аммиаком выходит из амидного аппарата и направляется в следующие приборы:

1) пылеуловитель, предназначенный для улавливания частичек азида натрия, уносимых из азидного аппарата;

2) предохранительные колонки — водоуловители, предотвращающие засасывание в азидный аппарат раствора аммиака из последующего аппарата для улавливания аммиака;

3) три последовательно соединенных бачка с водой, поглощающих аммиак от отходящего газа;

4) склянку с тубусом внизу, до половины наполненную серной кислотой концентрации 1 : 3, служащей для отмывки остатков аммиака в газе;

5) резиновый газгольдер для собирания отработанной закиси азота.

Вначале в азидный аппарат подается свежая закись азота, в концу процесса (после 25—27 ч) азидирование можно вести на отработанной закиси (40—45-процентная N_20). Практически установлено, что в разгар реакции при температуре 200—220° С количество подаваемой закиси азота должно быть таким, чтобы в отработанном газе было 35—-40% закиси азота и около 25— 30% аммиака. Кроме того, реакцию нужно вести так, чтобы выделяющейся теплоты было достаточно для поддержания в аппарате температуры 200—220° С без подогрева извне.

Конец реакции азидирования определяют по анализу отходящего газа (уменьшению содержания аммиака в отработанном газе до 3—5% и падению температуры в аппарате).

Продолжительность одного процесса азидирования около 30 ч. Процесс ведут непрерывно, не прекращая подачи закиси азота. Выход азида натрия составляет 28—30 кг после одного процесса азидирования. По окончании азидирования нагрев аппарата

выключают и подготавливают аппарат к извлечению продуктов реакции (азида натрия и едкого натрия) водой (выщелачиванию). Для этого открывают краны выхода паров и аммиака, дают аппарату остыть до 100° С и осторожно спускают самотеком воду из бака небольшими порциями сначала в среднюю колонку, а затем через крайние колонки. Осторожность при спуске воды в начале выщелачивания необходима потому, что происходит бурное выделение паров воды и аммиака вследствие экзотермического разложения непрореагировавшего амида натрия.

На выщелачивание затрачивается около 100 л воды. Раствор азида натрия и едкого натрия самотеком спускают в монжус, азидный аппарат промывают 100 л воды и промывные воды также спускают в монжус, из которого содержимое направляют в промежуточный бак для отстоя (на 1,5—2 ч). После отстоя раствор пропускают через вакуум-фильтр, состоящий из двух слоев фланели или байки, и отделяют от механических примесей. Фильтрат подают в вакуум-выпариватель с паровым обогревом (кристаллизатор).

Вакуум-выпаритель представляет собой цилиндрический сосуд с герметически закрывающейся крышкой, рубашкой и мешалкой. Выпаривание ведут при работающей мешалке (около 100 об/мин) и вакууме до 160 мм рт. ст. Нагрев производится паром, подаваемым в рубашку под давлением 3 кгс/см^2. Пары воды удаляют из сосуда и после охлаждения в виде конденсата направляют в канализацию. Время выпарки 20 ч; конец ее определяют по плотности раствора, которая должна быть 1,55—1,57 г/см^3 (по ареометру) и 52—55%-ной концентрации по щелочи при температуре 20° С. Когда выпариваемый раствор достигнет указанной плотности, его охлаждают (холодной водой, подаваемой в рубашку) до температуры 20—25° С и пропускают через вакуум-воронку, где кристаллический азид натрия отделяется от маточного раствора (фильтрующая поверхность — фланель или байка, предварительно обработанная в растворе щелочи).

Маточный раствор используют в производстве закиси азота, где его применяют в качестве орошающей жидкости в промывных башнях (скрубберах). Азит натрия на воронке промывают небольшим количеством холодной воды (4—5 л конденсата на 15 кг азида натрия) и затем, после того как вода отсосана, спиртом из расчета 4 л спирта на 15 кг азида натрия. Промывные жидкости собирают, а после 7—10 операций (процессов) выпаривают до плотности 1,55—1,57 г/см^3 при температуре 20° С, после чего отделяют выпавший азид натрия (после медленного охлаждения).

Окончательно промытый и отжатый азид натрия выгружают на железные противни слоем 2—3 см и направляют в сушильные шкафы с паровым обогревом для сушки при температуре 50— 80° С в течение 15—20 ч. Высушенный азид натрия после взятия пробы на анализ ссыпают по 10 кг в железные оцинкованные банки; по две банки укладывают в деревянные ящики.

При положительных результатах анализа партию азида (100—400 кг) снабжают необходимой документацией. Если в результате анализа окажется повышенное содержание щелочи и соды, то продукт направляют на дополнительную водную и спиртовую промывку; при содержании нерастворимых в воде примесей азид натрия направляют на перекристаллизацию.

При получении азида натрия в мастерской необходимо точно выполнять правила ведения технологического процесса и инструкции по технике безопасности.

При получении закиси азота особое внимание следует обращать на температуру в реторте и ее регулирование. Повышение температуры выше установленной не только снижает качество закиси азота, но и может привести к взрыву реторты. При повышении температуры выше установленной немедленно выключить обогрев реторты и создать в системе вакуум.

При получении амида натрия необходимо при резке металлического натрия следить, чтобы нож был сухой, на столе отсутствовала вода, на руках были надеты резиновые перчатки, глаза защищены предохранительными очками, в случае загорания металлического натрия или амида натрия тушить их только сухим песком или асбестом (не водой!); тщательно следить за температурой в амидном аппарате, не допуская его перегрева; при загорании металлического натрия в амидном аппарате во время загрузки немедленно закрыть загрузочное отверстие асбестом или металлической пробкой.

При получении азида натрия соблюдать осторожность при пуске воды в азидный аппарат (выщелачивании), тщательно промывать аппарат после выщелачивания и просушивать его.

При ссыпании сухого азида натрия рот и нос следует защищать марлевой повязкой, не наклонять головы над образующимся облаком азидной пыли. При загорании азида натрия тушить его водой или углекислотным огнетушителем.

После работы и перед едой тщательно мыть руки с мылом. Надо помнить, что азид натрия — яд и попадание его с пищей в организм человека недопустимо.

Жидкофазный метод получения азида натрия. Перед войной был разработан оригинальный метод получения азида натрия с использованием реакции Вислиценуса.

Существенным отличием этого метода является проведение этих реакций при сравнительно низкой температуре в среде жидкого аммиака.

Проведение основной реакции в растворе позволяет (кроме снижения температуры) значительно интенсифицировать процесс.

Второй особенностью метода является совмещение обеих основных стадий процесса (амидирования и азидирования) в одном и том же аппарате — стальном автоклаве, емкостью 200 л, рассчитанном на рабочее давление до 100 кгс/см^2.

Автоклав снабжен паровоздушной рубашкой (для нагрева и охлаждения), пропеллерной мешалкой, манометром, предохранительным клапаном, гильзой для пирометра, гильзой с контрольными электродами (см. ниже), загрузочным люком (диаметр отверстия 80 мм) и двумя вентилями — впускным и выпускным.

К впускному вентилю автоклава присоединены при помощи тройника с вентилями трубопроводы, по которым поступает жидкий аммиак и закись азота. Жидкий аммиак находится в баллонах, укрепленных вентилями вниз. Жидкая закись азота находится в баллоне, помещенном на весы. Поскольку упругость пара жидкой закиси азота велика (около 50 кгс/см^3 при обыкновенной температуре), впуск ее производится через редукционный вентиль или игольчатый вентиль точной регулировки, позволяющий снижать давление закиси до 25—30 кгс/см^a.

Все трубопроводы, по которым проходит аммиак и закись азота, выполнены из усиленных гидравлических труб. Соединения труб — сварные или на фланцах с клингеритовыми прокладками.

Получение амида натрия. Жидкий аммиак обладает способностью растворять металлический натрий с образованием раствора. Под влиянием катализаторов растворенный металл реагирует с растворителем, образуя амид натрия. Последний в жидком аммиаке практически не растворим (около 0,1%) и выпадает в виде мелкокристаллического порошка, обладающего высокой реакционной способностью. В качестве катализатора

этой реакции может применяться ряд веществ — тяжелые металлы, различные окислы и соли (нитрат железа). Наиболее эффективно действует окись железа. Было установлено, что вполне пригодными для указанной цели являются некоторые природные окислы железа, как, например, болотная руда, бурый железняк и др. Введение 3—5% (от массы натрия) этих продуктов позволяет провести реакцию получения амида натрия в течение 0,5—1 ч.

Как было указано выше, автоклав снабжен гильзой с рядом расположенных по ее длине электродов, изолированных от тела актоклава. Растворы натрия в жидком аммиаке обладают весьма высокой электропроводностью, приближающейся к электропроводности металлов. Наличие электродов внутри автоклава позволяет контролировать заполнение актоклава раствором натрия. Для этого каждый электрод соединяется со специальной контрольной лампой, загорающейся при смачивании электродов раствором. При окончании процесса, когда натрий исчезает из раствора, электропроводность среды падает и лампочки гаснут.

Реакция амидирования ведется при температуре не выше 50° С (за рубашку автоклава подается холодная вода). Выделяющийся при взаимодействии металлического натрия с аммиаком водород выпускается из автоклава под давлением 40— 50 кгс/см^2; после отстоя от аммиака (легко поглощаемого водой) водород может быть использован, например, для гидрирования.

П о л у ч е н и е а з и д а н а т р и я. По окончании первой стадии процесса в автоклаве образуется суспензия мелкокристаллического амида натрия в избытке жидкого аммиака. Как показали опыты, эта суспензия чрезвычайно легко реагирует с закисью азота; реакция протекает количественно при любой температуре начиная от 20° С и выше. Скорость реакции практически определяется скоростью перемешивания раствора.

В лабораторных опытах с небольшими количествами удавалось проводить азидирование за 2—3 мин. В автоклаве производственного масштаба реакция идет от 1 до 4 ч, причем сокращение времени зависит исключительно от условий отвода тепла.

Недопустимо повышение температуры более 50° С вследствие взрывоопасности смеси газообразной закиси азота с аммиаком.

Закись азота подается в автоклав под давлением до 25 кгс/см^2, скорость ее подачи определяется условиями соблюдения температурного режима.

Взаимодействие закиси азота с амидом натрия в жидком аммиаке является сложным процессом, идущим в несколько стадий. Первоначально имеет место присоединение молекулы закиси азота к двум молекулам амида натрия, причем образуется промежуточный комплекс состава $2NaNH_2$-N_20. По всей вероятности, этот состав содержит некоторое количество аммиака. Состав устойчив при низкой температуре, не растворим в жидком аммиаке и обладает способностью самовоспламеняться на воздухе.

Соприкасаясь с избытком жидкого аммиака при температуре выше 0° С, состав постепенно разлагается, выделяя азид натрия (хорошо растворимый в жидком аммиаке)

$$2NaNH_2 + N_20\ NaN_3 + NaOH + NH_3.$$

Образующаяся щелочь нерастворима в жидком аммиаке и выпадает в осадок. Однако на этом процесс не заканчивается. Как

показали опыты, следующей стадией является обратное поглощение половины азида натрия осадком едкого натрия с образованием так называемого «основного азида», не растворимого в жидком аммиаке:

$$NaN_3 + 2NaOH — NaN_3\text{-}2NaOH.$$

При понижении температуры реакции до 0° С и ниже поглощение азида натрия едким натрием практически прекращается. Напротив, повышение температуры до 30—50° С весьма сильно ускоряет процесс поглощения.18

Хорошая растворимость азида натрия в жидком аммиаке наряду с полной нерастворимостью едкого натрия дает возможность сравнительно легко разделить эти два продукта реакции азидирования. Для этого достаточно отфильтровать раствор азида от осадка щелочи и испарить аммиак. Образование «основного азида» представляет при этом досадную помеху, с которой можно бороться, понижая (немедленно после распада промежуточного комплекса) температуру реакционной массы до нуля.

Кроме того, благодаря обратимости реакции, возможно извлечь практически весь азид натрия, связанный щелочью, промывая достаточным количеством жидкого аммиака.

Из фильтра, после испарения аммиака, может быть получен сухой азид натрия с содержанием NaN_3 до 99% и выше. Этот наиболее совершенный метод требует специальной аппаратуры, приспособленной для фильтрации растворов в жидком аммиаке.

Если же отказаться от разделения азида и щелочи жидким аммиаком и проводить его обычным способом, то возможно получать азид натрия в автоклавах обычного типа. Избыток жидкого аммиака, остающийся в автоклаве по окончании процесса, отгоняется и полностью утилизируется при проведении следующего цикла.

---

18 В японском патенте № 3625 1958 г. для разрушения «основного азида» предложено добавлять хлористый аммоний

$NaN_3\text{-}2NaOH + 2NH.C1 \text{-+} NaN_3 + 2NH_3 + 2H_20 + 2NaCl$. Образующийся

хлористый натрий не растворяется в жидком аммиаке.

Описанный выше метод, был вначале проверен на модельной установке, основной частью которой являлся небольшой лабораторный автоклав емкостью 3 л. При этом было установлено, что даже столь небольшая установка способна при непрерывной работе давать до 2—3 кг азида натрия в сутки.

На этой модельной установке был проверен также наиболее совершенный вариант метода с разделением азида натрия и щелочи жидким аммиаком. Для этого была разработана специальная конструкция фильтра (типа фильтрующей свечи), монтируемого в самом реакционном автоклаве. При проверке были получены весьма удовлетворительные данные, позволяющие разработать проект установки более значительных размеров.

Учитывая, что изготовление аппаратуры не могло быть осуществлено быстро, основное внимание было направлено на постановку производства азида натрия по упрощенному варианту с разделением азида и щелочи в водных растворах.

Производственная установка была смонтирована на одном из заводов. Ее основной частью явился автоклав емкостью 200 л, не имевший каких-либо специальных приспособлений, за исключением упомянутого выше штуцера с контрольными электродами. Установка была создана непосредственно перед войной; несмотря на трудные условия работы в условиях блокады, на установке были проверены все лабораторные данные. Применение автоклава такой емкости позволило получать за один цикл 20—25 кг азида натрия, а в сутки — до 40 кг и более.

Вся установка размещалась в помещении площадью 20 м^2. Получаемый на установке азид натрия соответствовал ТУ и был использован для производства азида свинца.

В 1945 г. в США был взят патент (ам. п. 2373800, 573, 3, 440) на получение азидов из растворов щелочных металлов в жидком аммиаке. По патенту процессы амидирования и азидирования проводились при температуре 132° С.

По японскому патенту 7395 1960 г. азидирование предлагалось осуществлять при низкой температуре.

В 1950-х гг. на некоторых заводах США было начато производство азида натрия по жидкофазному методу [103].

Работа установки. Металлический натрий вносят кусками в плавитель. Натрий в количестве 27 кг расплавляют в плавителе, обогреваемом электрическим током, и расплав натрия при 176—177° С вносят в автоклав высокого давления, содержащий 170 кг жидкого аммиака и 0,45 кг катализатора (нитрита железа).

Натрий реагирует с аммиаком с образованием амида натрия и водорода:

$$2Na + 2NH_3 — 2NaNH_2 + H_2.$$

Водород вместе с избыточным аммиаком удаляется из автоклава под давлением. Температура поддерживается ниже 40° С с помощью водяного охлаждения реактора. Когда реакция прекращается, остатки водорода выпускаются и в автоклав через специальную стационарную трубку, конец которой направлен под мешалку, впускается 25 кг газообразной закиси азота, барботи- рующей через слой амида натрия

$$2NaNH_2 + N_20 — NaN_3 + NaOH + NH_3.$$

При выполнении операции необходимо непрерывно подавать закись азота с такой скоростью, чтобы концентрация ее в пространстве над

реагентами в целях предотвращения образования взрывной смеси с аммиаком была менее 25% по объему.

Если N_20 больше не поглощается содержимым реактора, то реакционная масса направляется в бак емкостью 935 л, который содержит достаточно воды для получения 8% раствора NaN_3. Выход NaN_3 (на исходный натрий) в «сыром растворе» 87%.

Следующая операция заключается в удалении аммиака из «сырого раствора» — отгонка аммиака с водяным паром из испарителя в систему регенерации, где аммиак поглощается водой. Полученный свободный от аммиака «сырой раствор» фильтруется на вакуум-фильтре, чтобы удалить катализатор и другие нерастворимые примеси. Фильтрат, называемый «светлой жидкостью», хранят в хранилище емкостью —4000 л, из которого фильтрат перекачивается с помощью вакуума в один из двух испарителей с рубашкой вместимостью каждый -—1000 л.

Испарение производится под давлением —600 мм рт. ст. при подаче в рубашку пара. Вся «светлая жидкость» (—-1600 л) концентрируется до тех пор, пока проба образующейся «маточной жидкости», не будет содержать 35% NaOH. Во время этой операции осаждается NaN_3, который менее растворим в воде, чем NaOH. Затем смесь охлаждается до 27—32° С (чтобы высадить дополнительное количество NaN_3) и отжимается на центрифугах. Продукт получается в виде брусков с содержанием 99% NaN_3, содержание NaOH менее 1%. Выход —75% NaN_3, общее время одного производственного цикла 5—6 ч.

«Маточная жидкость», отжатая от осадка, стекает с фильтра в ловушку, из которой она перекачивается в хранилище для переработки. Кристаллы азида натрия промываются на фильтре 50 л подготовленной воды, которая подается через распылительные форсунки внутрь барабана и собирается в хранилище маточного раствора (так называемый «первый маточный раствор»). Затем кристаллы растворяются непосредственно на отжимном устройстве приблизительно в 250 л подготовленной воды, при этом образуется «очищенный раствор» азида натрия NaN_3 концентрацией _~27% Г «Очищенный раствор» перекачивается во взвешенную емкость, из которой затем (после взятия пробы и взвешивания) сливается в хранилище емкостью —3800 л.* В случае необходимости «очищенный раствор» перекачивается на производство азида свинца.

Первый маточный раствор NaOH —34%, NaN_3 —2,5% и Na_2C0_3 —0,2% объемом максимум 1300 л упаривается до 50%-ной

концентрации едкого натрия. После охлаждения до 27—30° С шлам подается на отжимное устройство, где получается «второй маточный раствор», который собирается в емкость [объемом —900 л. Второй осадок после отжимки не промывается водой, а растворяется в подготовленной воде и подается в сборник, из которого раствор подается с помощью вакуума в «испаритель светлой жидкости» для переработки. Процесс очистки повышает общий выход до 94—96%.

Второй маточный раствор (обычно содержит —46,3% NaOH, -1% NaNg и 0,15% Na_2C0_3) анализируется на содержание азида натрия, и если оно больше 2%, то раствор направляется на переработку в испаритель маточного раствора. Если раствор содержит менее 2% NaN_3, то его собирают в «емкость разложения» объемом ~2700 л, где NaN_3 разлагается расчетным количеством нитрита натрия и концентрированной серной кислотой:

$$NaN_3 \text{ -f } NaN0_2 + H_2S0_4 —$$

$$— N_20 + Na + Na\ _2S0_4 + H_20.$$

После разложения азида отработанная жидкость из емкости разложения перегоняется в отстойник, из которого затем смывается.

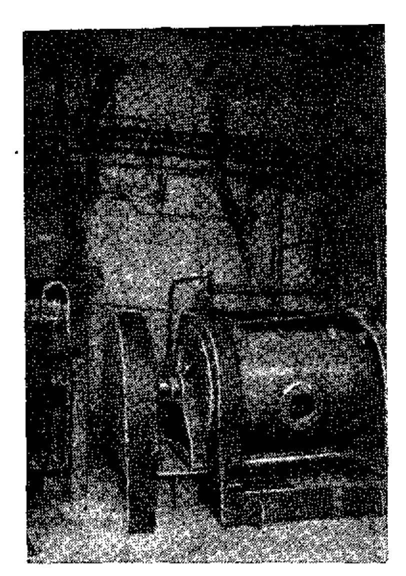


Рис. 2.7. Вращающийся барабан для получения азида натрия

В Германии применяли следующий процесс получения азида натрия. В качестве реактора использовали барабан (рис. 2.7) из стали диаметром 1 м, длиной около 1,5 м с мощной рамной мешалкой. Аппарат обогревался в нижней части газовой горелкой. На некоторых заводах применяли вращающиеся цилиндрические барабаны с внутренним валом, несущим лопасти-скребки для снятия массы со стенок аппаратов. Для перемешивания и измельчения продукта реакции в барабан загружали около 25 стальных шаров диаметром около 80 мм и 25 шаров диаметром 40 мм.

Амид натрия загружали в аппарат при наличии в нем 15 кг азида натрия от предыдущей операции, что ускоряло процесс азидирования (катализации).

Реактор нагревали до 180—190° С, заливали из амидного аппарата около 25 кг амида натрия и пропускали закись азота (через полый вал) со скоростью 1,0—1,2 $м^3/ч$, температура при этом поднималась до 200—220° С. Примерно через 1 ч заливали

вторую порцию амида натрия. Процесс продолжали до тех пор, пока амид полностью не превращался в азид натрия. Всего заливали содержимое двух амидных аппаратов (100 кг $NaNH_2$). Процесс контролировали по содержанию аммиака 80—85% в отходящем газе, в котором к концу операции оно снижалось до 2—3%. Таким образом, за 13—14 ч содержимое двух амидных аппаратов перерабатывала в азид натрия.

По окончании процесса останавливали мешалку (или вращение реторты) и азид натрия через люк совком выгружали в ведра; всего выгружали 80—85 кг азида, часть продукта оставляли в реакторе для проведения следующего процесса.

Для очистки азида натрия от образовавшегося едкого натрия его растворяли в воде (25—30 Вё), упаривали раствор под давлением до плотности 42 Вё, охлаждали до 20° С и выкристаллизовавшийся азид натрия отфильтровывали на центрифуге, промывали небольшим количеством воды и направляли на сушку, которую проводили при 60—80° С в сушильном шкафу. Маточные растворы и промывные воды снова шли на выпарку. Четвертый маточный раствор сливали в канализацию. На некоторых заводах последний маточный раствор выпаривали в плавильном котле при температуре 400—500° С, при этом разрушались остатки азида натрия. Оставшийся едкий натрий использовали.

Выходящий из азидного аппарата газ утилизировали — аммиак улавливали азотной кислотой на небольшой колонной оросительной установке. Оросительная жидкость (60%-ная кислота) циркулировала в четырех колонках до получения раствора со щелочной реакцией; получаемый при этом 70%-ный раствор нитрата аммония использовали для приготовления закиси азота. Полученный продукт содержал от 93 до 99,5% NaN_3.

Получение азида натрия из амида натрия и закиси азота непрерывным путем. В 1934 г. Майснер [189] взял патент на получение азида натрия непрерывным путем. Каких-либо сведений по реализации немецкой промышленностью этого патента Майснера найти не удалось. Сущность его сводится к следующему.

Расплавленный металлический натрий вводится непрерывно и равномерно в реакционную ванну, в которой продукты находятся в непрерывном движении от входного отверстия к выходному. В эту ванну вводится газообразный аммиак; при этом частично измененное вещество встречается со свежим газообразным аммиаком, а отработанный газ — со свежим металлическим натрием (принцип противотока). По данным Майснера, реакция заканчивается за 10 мин. Для регулирования скорости движения продуктов в ванну вмонтированы специальные вставки.

Из реакционной ванны расплавленный амид натрия вытекает в соответствии с поступлением в ванну металлического натрия. Амид натрия поступает в ступенчатую мельницу (барабан), и одновременно в нее вводится закись азота. Амид натрия, вступивший во взаимодействие с закисью азота, измельчается в мельнице при помощи шариков или вмонтированных вставок. При переходе со ступени на ступень амид натрия постепенно превращается в азид натрия и щелочь. Цикл в мельнице завершается в течение 10 мин.

По Майснеру преимущества метода следующие: 1) возможность перерыва и возобновления получения азида натрия в любой момент без нарушения хода реакции;

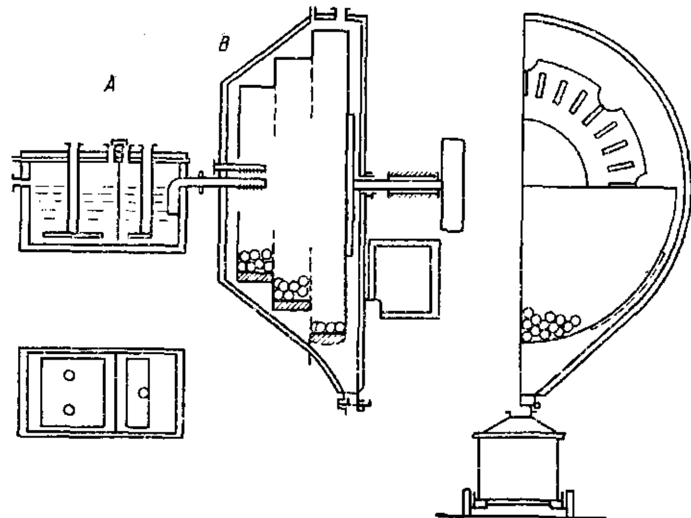


Рис. 2.8. Установка Майснера для получения азида натрия непрерывным путем (по патенту)

2) значительная экономия исходных продуктов и горючего;

3) большая производительность при малых размерах аппаратуры;

4) экономия в рабочей силе и зарплате.

На рис. 2.8 показана ванная А для амида натрия и ступенчатая мельница *В* для выработки азида натрия, а также поперечный разрез мельницы с подведенным под нее бункером.

В 1954 г. в Японии был взят патен (6417; СА.50.,№ 4, 2934) на получение азида натрия в колонке непрерывного действия из порошкообразного амида натрия в газообразной закиси азота.

В американском патенте (Hercules Powder, 2994583, 1961 г.) предложен непрерывный способ получения азида натрия в жидком аммиаке.

Другие способы получения азида натрия

Ранее (см. с. 147) было указано, что Франклин, развивая представления Д. И. Менделеева о природе азотистоводородной кислоты, получил азид натрия, нагревая смесь натриевой селитры $NaN0_3$ и амида натрия $NaNH_2$ с жидким аммиаком в запаянной трубке.

Эту реакцию довольно подробно при разных температурах исследовали Броун и Вилькоксон [72]. Прежде всего они повторили работу Франклина. В стеклянной трубке в смеси селитры и амида (по 0,5 г) они конденсировали аммиак, трубку запаивали и нагревали 3 ч на водяной бане при 60° С, при исследовании находили немного азида натрия. Затем они брали 1 г амида натрия, нагревали до температуры плавления в U-образной трубке, пропуская медленно ток сухого NH_3. К расплавленному $NaNH_2$ время от времени малыми порциями осторожно *досыпали* порошок чистой сухой селитры. Происходила очень энергичная реакция с

выделением света (вспышкой) и выбрасыванием из трубки белых паров. После введения 1 г селитры трубку охлаждали, непрореагировавший амид натрия осторожно разлагали водой и полученный щелочной раствор усредняли серной кислотой. Наличие азида устанавливали реакцией с хлорным железом и по образованию азида серебра.

В дальнейшем опыты были упрощены: 2—5 г амида натрия осторожно плавили в небольшом никелевом тигле и к нему малыми порциями прибавляли 1—2 г порошка натриевой селитры; происходила очень энергичная реакция с выделением аммиака, выбрасыванием искр и в некоторых случаях с частичным воспламенением реагирующих веществ. Это указывало, по-видимому, на дальнейшую фазу реакции взаимодействия селитры и амида. Газы уносились потоком аммиака в нитрометр Шифа, наполненный разбавленной H_2S0_4; они состояли из азота и водорода; кислорода и окислов азота не найдено.

В продуктах реакции после прибавления воды в одной порции определяли азид в виде серебряной соли, а в другой — непрореагировавшую селитру (при помощи восстановления хлористым титаном после удаления NH_3 сернокислым серебром). Выход NaN_3 был от 54,1 до 65,7% теоретического.

Температура реакции при проведении одного опыта была 210° С (выход азида натрия 54,1%), при других опытах (пять опытов) — 175° С, непрореагировавшей селитры оказалось 0,0100— 0,0224 г.

Броун и Вилькоксон указывают, что разложение образовавшегося при реакции азида может быть доведено до минимума и выход азида натрия будет приближен к теоретическому при помощи:

1) тщательного регулирования температуры реакции;

2) снижения ее прибавлением растворимого или нерастворимого инертного вещества;

3) соответствующего способа приведения в соприкосновение реагирующих веществ.

Из других способов получения азидов известный интерес представляет образование азидов щелочных металлов при взаимодействии их с азотом.

Еще Сале [21] указал, что при нагревании азота с металлическим натрием в Гейслеровской трубке происходит поглощение азота. Затем Гельгоф и Ротгард [16] показали, что в подобных условиях с азотом реагируют также калий, рубидий и цезий, причем с увеличением относительной атомной массы металла облегчается поглощение ими активированного азота. Наконец, то же дают опыты Стрэтта с полученной им модификацией азота и опыты Венда и Грубба [21]. Что же касается природы полученных соединений щелочных металлов с азотом, то с точностью это не было установлено, но так как, однако, при их исследовании наблюдали образование аммиака, то пришли к выводу, что при этой реакции образуются нитриды щелочных металлов.

Процессы, происходящие при взаимодействии щелочных металлов с активированным азотом, в 1929 г. изучали Мольденгауер и Меттиг [21]; их прибор состоял из длинной стеклянной трубки, на концах которой имелись краны для пропускания азота, и впаянные платиновые электроды с шайбами для электрического разряда; в середине трубки имелась припаянная стеклянная трубочка с двумя шарообразными расширениями для перегонки испытываемого

металла. Перегонку производили в вакууме. Сгустившийся жидкий металл, проходя из одного расширения трубочки в другое, в виде вполне чистых капель собирался между электродами. После введения металла насадку отпаивали у самого сосуда и индуктор пускали в действие.

Ц е з и й . При исследовании цезия электрический разряд произошел при давлении азота около 25 мм рт. ст. Поверхность металла тотчас потемнела, давление азота стало падать. Время от времени в прибор пускали новую порцию азота (50 раз) так, чтобы не слишком снизить давление (из-за распыления платиновых электродов). Опыт длился 280 ч; на поверхности металла образовалась твердая корка. Количество вступившего в реакцию азота было в два раза больше, чем требует формула нитрида цезия Cs_3N.

При исследовании продукта реакции было найдено, что он в основном представляет собой азид цезия и только небольшое количество поглощенного азота при действии воды выделяется в виде аммиака (5%). Причиной образования аммиака может быть восстановление азида водородом (образовавшимся при действии воды на неизрасходованный металлический цезий). Опыты К- и У. Гофманов с азидом натрия показывают возможность реакции вида $NaN_3 + H_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + NH_3 + N_2$. С другой стороны, аммиак может непосредственно образоваться из нитрида цезия, который, по опытам Зурмана и Клюзиуса [256], получается при термическом распаде азида наряду с металличе- ским цезием.

Ваттенберг [6, 285] исследовал, образуются ли азиды при взаимодействии щелочных металлов с активированным азотом (под влиянием электрического разряда), как указывают Моль- денгауер и Меттиг, или же получаются нитриды (по данным других исследований). Ваттенберг нашел, что результаты зависят от природы исследуемого металла, температуры и продолжительности опыта.

При действии активированного азота на натрий при давлении в несколько мм рт. ст. происходит мгновенная реакция, давление сильно падает. Продукт, получаемый при этой быстро протекающей реакции, оказывается нитридом натрия. Если процесс продолжить, то происходит медленное поглощение азота и в продуктах реакции, кроме нитрида натрия, появляется азид натрия, его количество увеличивается с удлинением времени опыта.

Таким образом, азид натрия образуется при соединении нитрида натрия с азотом, т. е. нитрид — промежуточная форма этого процесса. При калии в этих условиях азид образуется очень быстро (в течение нескольких секунд); в продуктах реакции нитрида калия не имеется. Если же проводить опыт при повышенной температуре, то уже при 100° С в продуктах реакций, кроме азида калия, будет значительное количество нитрида, а при 200° С — почти исключительно нитрид калия; повышение температуры способствует образованию нитрида. В этом процессе, по Ваттенбергу, большое значение имеет измельчение щелочного металла. Образовавшийся на поверхности нитрид с каплями металла быстрее превращается в азид; с металлом в порошкообразном состоянии при повышенной температуре главным образом образуется нитрид. С рубидием азид и нитрид образуются аналогично тому, как это происходит с калием.

Для разъяснения данных, полученных при указанных опытах, Ваттенберг изучал взаимодействие азида натрия с металлическим

натрием при нагревании и нашел, что при этом образуется нитрид натрия. С другой стороны, нагревая азид натрия до температуры, близкой к температур^ взрыва, Ваттенберг обнаружил в нем нитрид; то же получено при нагревании азидов калия и рубидия. Однако получить эти нитриды в чистом виде ему не удалось.

2.5. АЗИД СВИНЦА

Физические и химические свойства

Азид свинца существует в виде двух кристаллографических модификаций: а-модификации и р-модификации. По данным Гарнера и Гомма [128, 9], впервые сообщивших об этих модификациях, а-модификация относится к орторомбической системе, Р-модификация — к моноклинической; последняя легче детонирует от удара и трения, чем а-модификация. При изучении скорости разложения этих модификаций азида свинца при темпе

ратурах 210—295° С было показано, что р-модификация разлагается гораздо быстрее, чем а-модификация.

В 1931 г. Майльс [192, 17] опубликовал работу, посвященную изучению свойств кристаллографических модификаций азида свинца. Он показал, что а-модификация относится к голоэдрическому классу орторомбической системы с отношением осей *a : b : c* = 0,586 : 1 : 1,433, вычисленная (и наблюденная) плотность равна 4,71; {^-модификация относится к голоэдрическому классу моноклинической системы с отношением осей *a : b : c* = = 0,578 : 1 : 1,933, плотность (наблюденная) — 4,93.

Из отечественных работ, посвященных изучению кристаллографических модификаций азида свинца, необходимо назвать работы Московича, Александровича [22] и Апина [2]. По данным Московича и Александровича, (3-модификация азида свинца термически более стойкая, чем а-модификация, тогда как по Гарнеру и Гомму — наоборот.

Апин [2] в своей работе показал, что Р-азид, ничем не отличаясь по характеру разложения от а-азида свинца, термически менее стоек. Энергия активации, по данным Апина, для а- и ^-модификаций азида свинца (в вакууме) около 40 ккал/моль.

f

>Г з

Рис. 2.9. Получение fi-модификации азида свинца по Апину:
1 — большой стакан; 2— вода; 3 — 5%-ный раствор Pb (NO$_{a}$h; *4* — малый стакан; 5— 10%- ный раствор NaN_3

Условия получения модификаций азида свинца, а-модификация может быть получена реакцией обменного разложения между нитратом свинца и азидом натрия при комнатной температуре. Кристаллы а-модификации могут быть также получены перекристаллизацией азида свинца из водных растворов уксуснокислого аммония или натрия.

Р-модификация азида свинца (игольчатая) получается так называемым диффузионным методом. Для этого, по Апину, во внутренний малый стакан (см. рис. 2.9) до половины наливали 10%-ный раствор азида натрия. Между внешним и внутренним стаканчиками наливали 5%-ный раствор азотносвинцовой соли, примерно до уровня раствора азида натрия в малом стакане. Затем поверх растворов очень осторожно наливали воду так, чтобы малый стакан находился полностью под водой. Через несколько часов на краях внутреннего стакана появлялись кристаллы, а спустя 15—20 ч стакан заполнялся блестящими длинными иглами кристаллов р-модификации азида свинца. Кристаллы осторожно отделяли от раствора, промывали водой и спиртом и хранили в темном эксикаторе.

Апин указывает, что эти кристаллы можно приготовить еще проще. Если, например, в большой и малый стаканы (рис. 2.9)

совершенно не наливать растворов, а залить их только водой до уровня выше краев малого стакана, затем осторожно через воронку на дно каждого стакана опустить твердые соли нитрата свинца и азида натрия, то, медленно растворяясь, соли будут диффундировать и образуют игольчатые кристаллы азида свинца (Р-модификация).

Плотность азида свинца (г/см^3) по данным разных авторов различна:
по Солонине D **16,5°** .... 4,7969 [32]
по Майльсу:
II. .... 4,71 [192, 17. 148]
Пр .... 4,93 [192, 17, 148]
декстриновый азид свинца .... 4,38 [103]

Зависимость плотности азида свинца, содержащего 11,9% примесей, от давления характеризуется следующими данными [110]:

Давление, кгс/см^2	100	200	400	800
Плотность, г/см^3	2,4	2,7	2,9	3,1

Для крупнокристаллического азида свинца, содержащего 5,6% примесей, приводятся несколько иные данные:

Давление, кгс/см^2	200	800
Плотность, г/см^3	3,2.	3,5

Азид свинца в холодной воде практически не растворяется, в кипящей воде немного растворяется. По Курциусу, в 1 л воды растворяется около 0,5 г азида свинца, по данным Солонины [32], в 100 мл воды при 18° С растворяется 0,023 г, при 70° С—0,09 г азида свинца (по Курциусу 0,05 г). По данным Файткнехта и Зали, в 1 л воды при 20° С растворяется 0,056 г азида свинца. При охлаждении водного раствора азида свинца выделяются бесцветные блестящие иглы [110].

После длительного нагревания азида свинца с водой он постепенно разлагается с образованием невзрывчатого соединения, при этом выделяется азотистоводородная кислота.

Азид свинца почти нерастворим в эфире, ацетоне, спирте, аммиаке и органических растворителях. Азид свинца лучше растворяется в водных растворах солей; так, по данным А. А. Солонины, при 20° С в 100 мл 4N водного раствора уксуснокислого натрия растворяется 1,542 г, при 80° С— 2,0222 г азида свинца. В 4N водном растворе азотнокислого натрия в 100 мл при 18° С растворяется 0,125 г, при 80° С— 0,487 г азида свинца. По данным Майриха [185], азид свинца хорошо растворяется в моноэтаноламине; в 100 г моноэтаноламина растворяется 146 г азида свинца. Из раствора в моноэтаноламине азид свинца может быть удален водой или разбавленной уксусной кислотой.

Азид свинца легко растворяется в теплой уксусной кислоте, при этом выделяется азотистоводородная кислота. Минеральные кислоты действуют на него гораздо энергичнее, выделяя азотистоводородную кислоту, т. е.

$$Pb(N_3)_2 + 2HN0_3 - Pb(N0_3)_2 + 2HN_3;$$

$$Pb(N_3)_2 + H_2S0_4 — PbS0_4 + 2HN_3.$$

В присутствии нитрита натрия реакция разложения азида свинца азотной или серной кислотой идет без выделения азотистоводородной кислоты:

$$Pb(N_3)_2 + 4HNO_3 + 2NaNO_2 — Pb(NO_3)_2 + + 2NaNO_3 + N_2O + 2H_2O + 3N_2$$

Углекислый газ в присутствии влаги действует на поверхностный слой азида свинца; при этом выделяется азотистоводородная кислота и образуется защитная пленка из карбоната свинца и основного азида свинца. Едкие щелочи также разлагают азид свинца с образованием щелочных азидов. Следует отметить, что и в данном случае действие щелочи также распространяется по поверхности. Образование пленки окиси свинца затрудняет распространение реакции в глубь слоя азида.

Гигроскопичность азида свинца изучалась рядом авторов. Так, по данным Вальбаума [283], гигроскопичность азида свинца, гремучей ртути и стифната свинца при хранении 1 г в боксе над водой выражается следующими данными (прибавка массы в %, табл. 2.2).

Таблица 2.2

Время хранения, сутки	Гремучая ртуть		Азид свинца		Стифнат свинца
	серая	белая	чистый	технический	
1	0	0	0	0,57	0,0
6	0	0	0	0,88	0,1
14	0	0	0	0,96	0,1
26	0	0	0	1,13	0,4
36	0	0,05	0	–	0,4

Как видно из табл. 2.2 гигроскопичность азида свинца (технического) больше, чем стифната и гремучей ртути.

Одной из существенных характеристик азида свинца является его отношение к свету. В начале нынешнего столетия многие высказывались против применения азидов тяжелых металлов вообще и азида свинца, в частности, вследствие того, что под действием света они легко разлагаются.

Действие света па азид свинца явилось темой исследования, опубликованного Велером и Крупко [296] в 1913 г. Для исследования восприимчивости к свету азидов тяжелых металлов они помещали образцы азидов (около 2 г) в небольшую кварцевую трубку (вместимостью 55 мл) с манометром и подвергали ее действию света. После освещения в течение 6 ч ртуть в манометре поднялась на 171 мм (настолько быстро происходило разложение). Но пожелтение кристаллов, их разложение происходило только с поверхности. Окрашенный слой защищает толщу вещества от действия света. Существенного изменения взрывчатых свойств азида свинца не происходит. При действии света поверхностные слои кристаллов разлагаются на свинец и азот. Если же какимнибудь путем удалить поверхностный защитный слой (например, встряхиванием кристаллов), то при непрекращающемся освещении разложение может пойти глубоко и сказаться на инициирующей способности азида свинца.

Как было указано Велером и Крупко, особый интерес представляет действие света на азид свинца, находящийся под водой. При этом наблюдается разложение азида свинца с образованием основного азида свинца, азотистоводородной кислоты, азота и аммиака:

$$Pb\ (N_3)_2 + 2H_20 — Pb\ (OH)_2 + 2HN_3 \text{ (при нагревании)};$$

$$Pb\ (N_3)_2 — Pb + 3N_2 \text{ (на свету)};$$

$$Pb + HN_3 + 2H_20 — Pb\ (OH)_2 + N_2 + NH_3;$$

$$Pb\ (OH)_2 + Pb\ (N_3)_a - PbO_xPb\ (N_3)_a + H_20.$$

Под влиянием углекислоты и воды (особенно при нагревании) азид свинца изменяется с поверхности, образуя пленку основного азида свинца. Наибольшее влияние на $Pb\ (N_3)_2$ оказывает совместное действие нагревания, света, воды и углекислоты.

А. А. Солонина [32] указывает, что высушивание сырого азида свинца при 94° С в течение 12 ч совершенно безопасно; при этом получается сухой азид, не изменивший своего состава. Только очень долгое нагревание при 94° С (не изменяя массы азида) немного увеличивает его чувствительность к удару.

Солонина исследовал азид свинца после нагревания его в темноте при 115° С в течение 24 ч. Изменений азида свинца за это время не наблюдалось, а при 170° С за то же время нагревания наблюдалась заметная потеря в массе.

Вальбаум, изучая поведение технического азида свинца при нагревании, пришел к заключению, что высушенный при 40° С технический азид свинца содержит химически связанную воду, которую он теряет при нагревании до 75° С. В литературе не имеется других сведений о содержании воды в техническом азиде свинца.

Вальбаум указывает, что высушенный при 40° С технический азид свинца за несколько часов пребывания на открытом воздухе увеличивает свою массу на 0,3%, это, очевидно, связано с поглощением им влаги.

Азид свинца при нагревании до 245—250° С плавится с разложением на свинец и азот [168]. Качество азида свинца в процессе хранения изменяется тем больше, чем меньше его чистота.

По французским данным [227], стойкость чистого и декстринового азида свинца исключительно высокая. Азид свинца после хранения в течение 25 мес. при 50° С и при хранении под водноспиртовой смесью в нормальных условиях не изменил ни чистоты, ни бризантности, хранение при 80° С в течение 15 мес. не вызвало изменения $Pb\ (N_3)_2$, а инициирующий состав, содержащий Pb (N3)2, при хранении в тех же условиях не изменил своего действия.

Кларк в своей работе показал, что низкие температуры (—183° С) на свойства азида свинца не влияют.

Исследованию условий взаимодействия азида свинца с различными металлами было посвящего большое число работ. Еще А. А. Солонина [32], изучая взаимодействие азида свинца с медью, пришел к выводу, что при нагревании азида свинца с медью в дистиллированной воде возможно образование свободной азотистоводородной кислоты вследствие расщепления азида свинца. Эта кислота действует на медь (или на окись меди), образуя окисный азид меди, который при дальнейшем нагревании разлагается водой

на гидрат окиси меди и свободную азотистоводородную кислоту, постепенно удаляющуюся из нагреваемой системы.

А. А. Солонина после исследования чувствительности к удару образовавшегося зеленого вещества усомнился в возможности образования окисного азида меди, так как это зеленое вещество гораздо менее чувствительно, чем азид меди (окиси).

Испытания, проведенные позднее, также показали, что негранулированный азид свинца и медь в присутствии влаги медленно взаимодействуют, причем поверхность медных пластинок от соприкосновения с азидом свинца покрывается налетом зеленого цвета, в котором присутствует чувствительный к механическим воздействиям азид меди [77].

П. Ф. Бубнов [5] приводит ряд данных по исследованию взаимодействия азида свинца с медью, латунью, мельхиором, дуралюмином, но эти данные не исчерпывающие и не дают ясного представления о ходе взаимодействия. Так, например, снаряженные в 1916 г. капсюли-детонаторы в мельхиоровых оболочках были исследованы в 1932 г., причем до 1928 г. они находились во взрывателях, ввернутых в снаряды, а с 1928 по 1932 гг. —■ в негерметической укупорке в неотапливаемом помещении. Наружная поверхность капсюлей-детонаторов потемнела, фольга большинства покрылась зеленью. Пять таких капсюлей-детонаторов были сброшены с 23-го зуба копра Массета; взрыва не последовало. После разряжения оказалось, что азид свинца стал серовато-желтым и содержал много включений зеленоватого цвета. Инициирующая

способность азида свинца оказалась несколько ниже нормальной для технического продукта.

На основе имеющегося материала можно сделать следующие выводы.

1. Сухой азид свинца не взаимодействует с алюминием и медью, а также с ее сплавами (латунью, мельхиором, дуралюмином).

2. Влажный азид свинца в присутствии углекислоты не взаимодействует с алюминием.

3. Влажный азид свинца в присутствии углекислоты или при наличии кислых продуктов в среде, окружающей азид свинца, снаряженный в медную гильзу, может разложиться с выделением азотистоводородной кислоты, которая вступает в реакцию с медью (легче с окисью меди).

Появление в азиде свинца включений, содержащих медь, может нарушить механическую стойкость капсюля-детонатора.

Для избежания опасности образования чувствительного азида меди обычно принимаются соответствующие меры, как, например, лакировка или окрашивание оболочек, покрытие оболочек (медных) оловом и др. Более кардинальным является замена медных оболочек алюминиевыми, но и у алюминия есть свои недостатки, как, например, трудность добиться в алюминиевой оболочке доступной герметизации, а также наличие усадки оболочки из алюминия при снаряжении. Наиболее подходящим материалом, по всей вероятности, явится нержавеющая сталь, так как она не взаимодействует с азидом свинца и обеспечивает достаточную герметичность.

Некоторые предлагают для защиты от образования азида меди обработку кристалла азида свинца определенным количеством угольной кислоты, сероводорода или йодистоводородной кислоты с целью получения карбоната, сульфида или йодида свинца только на поверхности без проникновения в глубь кристалла [153]. Такая обработка^ несомненно уменьшит эффективность азида свинца, так как он загрязняется инертным веществом.

Азид свинца не относится к числу особо токсичных ВВ. Следует избегать вдыхания пыли азида свинца, так как она вызывает головную боль и расширение кровеносных сосудов.

Официальные требования в некоторых странах сводятся к недопущению содержания в воздухе азида свинца более 0,2 мг/м^3 [103].

Ряд авторов токсичность азида свинца связывают не с действием свинца, а с действием радикала N_3 [234].

Действие радиации. Мюраур и Эртод [197] подвергали азид свинца действию потока нейтронов. При этом было обнаружено, что тепловые нейтроны при облучении азида свинца в течение 5 мин при помощи котла мощностью 50 кВт и общем потоке нейтронов 8-Ю^{12} на см^2 не вызывают разложения азида свинца. При облучении Pb $(N_3)_2$ в течение 10 ч при мощности котла

8 кВт и общем потоке нейтронов 1,5-10^{14} на $см^2$ результат был отрицательный. При потоке нейтронов 3-$Ю^{14}$ на $см^2$ также получен отрицательный результат.

В работе Розенвассера [223] при изучении влияния у-излучения на взрывчатые вещества было показано, что Pb $(N_3)_2$ при облучении источниками $Аи^{198}$ распадается с выделением газообразных продуктов.

В работе 1958 г. [137] подтверждено, что облучение a-Pb $(N_3)_2$ рентгеновскими лучами, получаемыми на 1-мВ установке, и радиацией атомного реактора показало, что при дозах <С $Ю^4$ рентген характеристики термического распада вещества в вакууме не изменяются. При больших дозах изменяется скорость распада и сокращается период индукции. Чувствительность Pb $(N_3)_2$ к трению после облучения дозами <10' рентген не изменяется.

Боуден и Сингх [62] облучали азиды свинца, серебра и кадмия электронами, нейтронами, продуктами деления и рентгеновскими лучами. Все азиды взрывались при интенсивности пучка электронов около 75 кВ. Тепловые нейтроны вызывают разложение азидов лития и свинца.

Позднее было показано [215], что поток нейтронов интенсивностью 7,5-10^{16} на. $см^2$ превращает азид свинца в карбонат.

Тодд [272] показал, что облучение Pb $(N_3)_2$ рентгеновскими лучами на воздухе ведет к образованию основного карбоната, а термическое разложение на воздухе при 240° С — к образованию окиси свинца (РЬО).

Длительный гидролиз может привести к образованию на поверхности так называемых фейткнехтовских фаз [110] основного азида свинца, которые могут реагировать с имеющейся в атмосфере двуокисью углерода с образованием основных карбонатов. Известно, что хорошо состаренный а-азид бывает покрыт основным карбонатом.

Вопросам процесса разложения Pb $(N_3)_2$ и кинетике реакции разложения его уделено много внимания в работах Андреева [1], Апина [2], Гриффитса и Грукока [137, 136], Янга [164,35].

Термическое разложение. Азид свинца относится к числу тех инициирующих ВВ, при поджигании которых, даже если взяты ничтожные количества их, возникает детонация.

Одюбер [41] установил, что медленное термическое разложение Pb (N3)2 увеличивается при действии ультрафиолетового облучения.

Азид свинца чрезвычайно трудно разлагается без взрыва [137]. А. Ф. Беляев [4], исследуя явление невозможности устойчивого горения Pb (N3)2, пришел к заключению, что основной причиной является огромная скорость горения азида свинца, измеряемая несколькими метрами в секунду.

Как было указано ранее, Гарнер и Гомм [128, 9] при изучении скорости разложения монокристаллов а- и Р-форм азида свинца установили, что (3-азид свинца разлагается быстрее, чем а-азид свинца.

Взрывчатые свойства

Азид свинца при взрыве разлагается следующим образом: $Pb(N_3)_2$ —

$$Pb_{пар} + 3N_2 + 104,7 \text{ ккал.}$$

По Медарду [188], теплота образования $Pb(N_3)_2$ при постоянном давлении равна— 108 ккал/моль, при постоянном объеме равна— 104,7 ккал/моль (—359 ккал/кг).

По другим источникам теплота образования при постоянном давлении и объеме приводится от —114,5 [133] до—126,3 ккал/моль [173] или для а-$Pb(N_3)_2$ приводится— 115,5 ккал/моль, для {5-РЬ (N3)2 приводится — 115,8 ккал/моль [133].

Теплота взрыва $Pb(N_3)_0$ приводится 260 ккал/кг [89] и 367 ккал/кг [299, 248, 278, 102].

Ранее уже указывалось, что температура вспышки взрывчатых веществ в значительной степени зависит от способа ее определения и навески.

По данным А. А. Солонины, температура вспышки азида свинца равна 330—345° С, по данным Артакадемии 305—308° С (химически чистого продукта), Вальбаума 302—306° С. При нагревании азида свинца в атмосфере азота, не содержащего кислорода, при навеске 1—2 мг и скорости нагревания 15 град/мин вспышка происходит при 318—320° С.

В литературе данные по температуре вспышки азида свинца колеблются от 315 до 360° С. Декстриновый азид свинца имеет температуру вспышки 275° С [149].

В 1953 г. было показано, что для воспламенения азида свинца под действием энергии вспышки электронной фотолампы на расстоянии 6 см требуется 240 Вт-с [52].

Одним из существенных недостатков азида свинца является пониженная восприимчивость его к лучу огня и возможность в связи с этим случаев отказа азидных капсюлей-детонаторов воспламеняться от бикфордова шнура или электрозапала.

Условия воспламенения азида свинца от луча огня исследовались многими авторами (см. с. 63—65). Так, Бубнов [5] указывает, что в его опытах свежеприготовленный химически чистый азид свинца (99,9%) воспламенялся от луча огня безотказно. Появление примесей в процессе хранения снаряженных без тринитро- резорцината свинца (ТНРС) капсюлей-детонаторов влечет отказы в воспламенении; чем загрязненнее азид свинца, тем большего числа отказов можно ожидать.

Вальбаум [283] определял чувствительность к воспламенению от электрозапала. Для этого в железной трубке, открытой сбоку и снабженной сантиметровой шкалой, на определенной высоте

Взрывчатое вещество	Давление прессования, кгс/см²	Расстояние запала от взрывчатого вещества, см												Расстояние, при котором воспламенение происходило, см	
		5	6	8	9	20	23	25	28	30	33	35	38	безотказно	с отказами
Азид свинца технический, 95%-ный	200	6	3	1	0									5	8
Азид свинца чистый 99,2%-ный	200	–	–	–	–	6	3	–	5	–	–	–	–	20	38
Стифнат свинца	200	–	–	–	–	–	6	4	4	0	1	0	–	23	28
Гремучая р^гть серая	200	–	–	–	–	6	4	–	4	–	2	0	–	20	23
Гремучая ртуть белая	200	–	–	–	–	6	5	–	5	–	1	1	0	20	35

помещали электрозапал, а на расстоянии 5 см от нижнего конца трубки на свинцовой пластинке 0,1 г азида свинца, запрессованного в капсюль высотой 2 и диаметром 8,3 мм. Чувствительность к воспламенению электрозапалом (табл. 2.3) определялась максимальным расстоянием (в сантиметрах), при котором из шести опытов получали не менее одного воспламенения. За критерий безотказного воспламенения принимали расстояние, при котором в каждом из шести опытов получали воспламенение. Как видно из приведенных данных, наиболее чувствительным является стиф- нат свинца, воспламеняющийся безотказно на расстоянии 23 см. Чистый азид свинца обладает значительно большей чувствительностью к лучу огня, чем технический.

Причиной плохой чувствительности азида свинца к лучу огня многие считают сравнительно высокую температуру воспламенения и большую теплоемкость в спрессованном виде.

Маттер в своей работе [297] утверждал, что плохое воспламенение азида свинца зависит главным образом от присутствия в нем углекислых солей.

Необходимо отметить, что один из решающих факторов, определяющих пониженную чувствительность азида свинца к лучу огня, это появление на поверхности азида свинца при хранении пленки основных солей свинца, возникающих в результате воздействия влажной углекислоты; такая пленка образуется как на чистом, так и на техническом азиде свинца.

На пониженную чувствительность к воспламенению азида свинца обратили внимание давно. На это указывали еще в 1914 г. Гронов и Комиссия по применению взрывчатых веществ.

Солонина и Крупко [5], разрабатывая в 1917 г. азидотериловый капсюль-детонатор для десятисантиметрового бомбомета и ручных гранат, в целях улучшения воспламенения поместили поверх чашечки с азидом свинца около 0,1 г черного ружейного пороха, спрессованного под давлением 100 кгс/см². В 1919 г. Клас-

сен [245] предложил капсюль-детонатор, который в качестве инициирующего ВВ содержал азид свинца и тринитрорезорцинат свинца (ТНРС).

С 1926 г. ТНРС широко применяется в качестве добавки к азид- ным капсюлям-детонаторам, улучшающей их восприимчивость к лучу огня. Однако все же имеются противопложные мнения и делаются попытки отказа от ТНРС, так как он дорог, легко электризуется и снижает инициирующую способность азида свинца. Так, один из крупных русских специалистов по взрывателям В. И. Рдултовский [126] считает, что спресованный под давлением 1100 кгс/см^2 азид свинца, гранулированный парафином (1,9%), отлично детонирует от ничтожного пламени без ТНРС.

В Германии применяли смесь азида свинца с тринитрорезорцинатом свинца; их смешивали на специальном приборе — воронке, в верхней части которой помещалась шелковая сетка с 25 отверстиями на линейный сантиметр. Продукты загружали на сетку, и при *колебательных движениях* прибора *в течение* 7 мин происходило смешивание.

Необходимо отметить, что в немецких капсюлях-детонаторах накольного действия марки «Дуплекс» накольный состав состоял из 90—93%-ного нефлегматизированного азида свинца и 10—7%-ного тетразена.

Азид свинца менее чувствителен к удару, чем гремучая ртуть (см. данные В. Козлова, с.57). Чувствительность его к удару в зависимости от структуры и размеров кристаллов, а также от примесей и ряда других факторов, изучалась многими авторами. Одно из первых таких исследований было проведено А. А. Солониной [32]. Он показал, что азид свинца менее чувствителен к удару, чем гремучая ртуть. Изучая влияние размеров кристаллов, А. А. Солонина пришел к заключению, что вообще с увеличением размеров кристаллов азида свинца повышается его чувствительность к удару, но даже при их длине в один сантиметр она не очень велика. Солонина подчеркнул, что, кроме размеров кристаллов, на чувствительность к удару азида свинца сильно влияют условия его получения. В его опытах наиболее чувствительными оказались кристаллы азида свинца, выкристаллизованные из уксуснокислого натрия. Он также показал, что присутствие воды в азиде свинца мало изменяет чувствительность его к удару.

Все работы подтверждают прямую зависимость чувствительности к удару азида свинца от его чистоты. В отношении же влияния размеров кристаллов взгляды расходятся. Необходимо отметить, что при исследовании этого влияния обычно не учитывают условия кристаллизации, что несомненно должно иметь существенное значение.

Так, например, Майльс [192, 17] указывает, что при кристаллизации азида свинца из насыщенного азидом при 75° С раствора уксуснокислого натрия и последующем охлаждении в течение 20 ч момент окончания кристаллизации часто сопровождается сильным взрывом. Кристаллы же, отделенные от маточного раствора, не были очень чувствительными независимо от размеров. Исследования Майльса показали, что в зависимости от режима кристаллизации может быть разная степень искажения структуры, в особенности больших кристаллов. Поэтому весьма вероятно что

одной из существенных причин изменения чувствительности взрывчатых веществ в зависимости от размеров кристаллов являются те различные напряжения, которые развиваются в отдельных кристаллах в связи с разными условиями их роста. Еще Каст указал, что примесь воды к чистому азиду свинца не изменяет заметно его взрывчатых свойств. По данным Крупко, чувствительность к удару азида свинца, содержащего 30% влаги, такая же, как сухого. Часть исследователей считает, что азид свинца при увлажнении водой или спиртом повышает чувствительность к удару.

Что касается чувствительности азида свинца к трению, то из-за отсутствия объективной методики ее определения единого мнения здесь не имеется. По данным Вальбаума [283] (чувствительность к трению определялась по способу Ратсбурга), технический азид свинца (95%-ный) и серая гремучая ртуть имеют одинаковую чувствительность к трению (азид свинца более чувствителен, чем белая гремучая ртуть). Весьма чувствительным к трению оказывается чистый азид свинца (99,2%). По данным Тейлора и Ринкенбаха [263], чувствительность к трению (к трущему, скользящему удару) у азида свинца меньше, чем у гремучей ртути (см. данные Козлова, с. 58).

Скорость детонации азида свинца несколько ниже, чем гремучей ртути. Скорость детонации азида свинца 4500 м/с для плотности 3,80 г/см^3 [169, 246] и 5300 м/с для плотности 4,6. Дмакс = 5400 [248].

По бризантности и фугасности азид свинца несколько уступает гремучей ртути.

Газовыделение при взрыве [248] л/кг:

$$Pb\,(N_3)_2 = 308;\; Hg\,(ONC)_2 = 315.$$

При взрыве азида свинца развивается давление (в собственном объеме) 94,930 кгс/см^2 против 90,260 кгс/см^2 для азида серебра (оба при одной плотности 3 г/см^3 и давлении прессовки 110 кгс/см^2) [295]. В более позднее время в литературе приводятся данные по расчетной величине давлений на поверхности при взрыве азида свинца 11,900 и гремучей ртути 14,300 кгс/см^2 [201, 202].

Азид свинца при обработке в течение 20 мин ультразвуком с интенсивностью 100 Вт/см^2 и частотой 1 Мцикл/с не взрывается [219].

Вследствие большого ускорения взрывчатого разложения (малого преддетонационного участка) требуется меньший предельный заряд азида свинца для детонации вторичных ВВ по сравнению с детонацией гремучей ртути.

Литературные данные о предельно-минимальных зарядах азида свинца расходятся. Это объясняется тем, что предельный заряд азида свинца зависит от степени его чистоты, формы кристаллов и условий осаждения. Еще А. А. Солонина в своей работе в 1910 г. оценивал предельный заряд азида свинца по тетрилу в 0,05 г.

Исследованию инициирующей способности азида свинца много внимания уделил Бубнов. По его данным [5], азид свинца, полученный из азида натрия и нитрата свинца, обладает лучшей инициирующей способностью, чем $Pb\,(N_3)_2$ той же степени чистоты, но полученный из азида натрия и ацетата свинца. Азиды игольчатой формы характеризуются меньшей величиной предельного заряда, чем азиды короткостолбчатой формы. По Бубнову, чем чище азид

свинца, тем лучше его инициирующая способность. Величина кристаллов сказывается только на азиде свинца, полученном через ацетат свинца. С увеличением размеров кристаллов повышается их инициирующая способность.

Кёстер [175], характеризуя инициирующую способность азида свинца, особое внимание обращает на флегматизацию тетрила парафином. В случае детонации чистого терила предельный заряд азида свинца 0,02—0,03 г; при содержании в тетриле 20% парафина предельный заряд увеличивается до 0,25—0,30 г.

В отличие от гремучей ртути азид свинца не подвержен такой легкой перепрессовке, как гремучая ртуть. В. И. Рдултовский [26] считает, что чистый негранулированный азид свинца допускает прессование до 2000 кгс/см^2 без заметного ущерба для полноты взрывов. Азид свинца, флегматизированный парафином, может давать неполные взрывы, если давление превосходит 1000 кгс/см^2.

Бубнов в своей книге [5] указывает, что чистый нефлегматизированный азид свинца не перепрессовывается и его предельный заряд не зависит от давления прессования. По опытам он не изменяется при давлениях 3000—4000 кгс/см^2.

Другие результаты получаются при применении азида свинца, флегматизированного парафином. С повышением давления прессования на азид свинца, содержащий 1,5—2% парафина, предельный инициирующий заряд заметно увеличивается.

Давление прессования азида свинца и тетрила, кгс/см^2	500	1000	2000	3000	4000
Предельный заряд, г . . .	0,02	0,02	0,08	0,25	0,25

При повышении содержания парафина (выше 4%) также наблюдается уменьшение числа полных детонаций.

Декстриновый азид свинца. В 1921 г. Лоундес [183] предложил при осаждении азида свинца применять декстрин или желатину. Известно, что при осаждении азида свинца без добавления коллоидов иногда получаются крупные кристаллы неправильной формы, часто сросшиеся в виде двойников, обладающие плохой сыпучестью. При наличии в растворе 0,5% декстрина получаются единичные кристаллы сфероидальной формы, хорошо сыпучие. Было высказано предположение, что при применении декстрина происходит абсорбция декстрина кристаллами азида свинца, и этим объясняется влияние декстрина на характер формирования кристалла.

Этим вопросом занимался Майльс в 1936 г. и Хоокс и Винклер в 1947 г. Майльс [193], изучая образование кристаллов азида свинца, содержащих водонерастворимый коллоид, показал, что до 5% декстрина может быть абсорбировано кристаллом азида свинца без изменения его структуры. Рентгенографическое исследование показало, что характеристики (постоянные) кристаллической решетки чистого азида свинца не изменяются при введении коллоида.

Хоокс и Винклер [161а], пользуясь также рентгенографическими методами исследования, показали, что в то время как кристаллы производственного (валового) азида свинца обычно бывают цельные или сдвоенные, декстриновый азид напоминает округлые зерна, представляющие агломераты из мельчайших кристаллов; температура вспышки декстринового азида 275° С и эксплуатационного 315° С. Индукционный период декстринового азида меньше, чем эксплуатационного.

Хоокс и Винклер для обоих азидов дают различные величины энергии активации: £декСтР = 23,4 ккал и /?экспл = 41,3 ккал. Декстриновый азид свинца допускает применение при запрессовке давлений до 1500 кгс/см^2 без изменения взрывчатых свойств, в то время как в штатных капсюлях-детонаторах азид свинца можно прессовать при давлении не выше 750 кгс/см^2. Предельно минимальный заряд азида свинца с декстрином по тетрилу на 20— 40% меньше, чем флегматизированный парафином.

По химической стойкости, восприимчивости к лучу огня, при испытаниях на взаимодействие с металлами, на длительность выдержки в агрессивных средах (углекислота, повышенной температуре), по скорости детонации декстриновый азид свинца не уступает азиду свинца, флегматизированному парафином.

Основной азид свинца

Еще Курциус и Риссом [83] показали, что нормальные азиды тяжелых металлов в ряде случае влегко гидролизуются, переходя при этом в труднорастворимые основные азиды.

А. А. Солонина получил [32] основной азид свинца путем нагревания гидрата окиси свинца с нормальным азидом свинца в присутствии воды, т. е. $Pb(OH)_2 + Pb(N_s)_2$ — $PbO\text{-}Pb(N_g)_2$ + + H_20.

Гидрат окиси свинца он осаждал из нитрата свинца при взаимодействии его с гидратом окиси аммония.

В 1913 г. Велер и Крупко [2961 получили основной азид свинца тремя способами: 1) нагреванием суспензии азида свинца и $Pb(OH)_2$ в запаянной трубке при 140° С в течение 12—15 ч, 2) пропусканием воздуха, свободного от $C0_2$, через кипящую суспензию азида свинца (пока не выделится необходимое по расчету количество HN_3) и 3) нагреванием рассчитанного количества азида свинца и $Pb(OH)_2$ на водяной бане в течение 24 ч. Второй и третий способы дают одинаковые продукты.

В 1954 г. Файткнехт и Зали в своей работе [110] по исследованию основных азидов свинца указывают, что при реакции взаимодействия растворов азида натрия и едкого натрия с водяным раствором нитрата свинца, а также при гидролизе азида свинца водой ими было получено девять различных видов кристаллов основного азида свинца.

В противоположность нормальному основной азид свинца слабо вспыхивает с желтым дымом; температура вспышки 372— 382° С. Основной азид свинца менее чувствителен к удару, чем нормальный.

По Бубнову [5], чувствительность к удару различных образцов азида (копер Велера, масса груза 1370 кг, давление запрессовки 350 кгс/см^2) характеризуется данными, приведенными в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Вещество	Чувствительность к удару по высоте, мм	
	верхний предел	нижний предел
Азид свинца 99,97%	150	80
Технический азид свинца 92%	210	140
Основной азид свинца	290 (60% взр.)	180

При изучении стойкости основного азида свинца оказалось, что быстрее всего он разлагается при хранении во влажной атмосфере, *насыщенной углекислым газом,* и температуре 50° С; в этих условиях хранения навеска основного азида свинца потеряла 5,88% массы.

Инициирующая способность различных образцов азида свинца по тетрилу характеризуется следующими предельными зарядами (в г):

Химически чистый некристаллический	0,030
Заводской технический	0,035
Короткостолбчатый	0,035
Игольчатый	0,015
Основной	0,100

2.6. ПРОИЗВОДСТВО АЗИДА СВИНЦА

Производство азида свинца в заводских условиях осуществляется в процессе реакции обменного разложения между азидом натрия и нитратом свинца

$$2NaN_3 + Pb(N0_3)_2 — Pb(N_3)_2 + 2NaN0_3.$$

Этот процесс может быть периодическим или непрерывным.

Производство азида свинца относится к числу взрывоопасных со всеми вытекающими отсюда выводами в части организации производства, техники безопасности и охраны труда. При производстве азида свинца должны строго соблюдаться правила техники безопасности и охраны труда, безоговорочно выполняться правила ведения технологического процесса. По возможности должны быть механизированы отдельные операции и работающие удалены из опасной зоны.

При производстве азида свинца, кроме общих правил техники безопасности ;в производстве инициирующих ВВ (см. с. 7), необходимо помнить, что:

1) азид свинца во влажном состоянии сохраняет свои взрывчатые свойства;

2) азид натрия и азид свинца — ядовитые вещества;

3) при растворении и очистке азида натрия, осаждении азида свинца и разложении отходов его производства, маточного раствора и промывных вод может выделяться ядовитая и взрывоопасная азотистоводородная кислота;

4) при нарушении температурного режима осаждения или длительной остановке мешалки могут образоваться кристаллы азида свинца (^-модификации.

Исходными материалами для производства азида свинца являются азид натрия, азотнокислый свинец, азотнокислый барий, декстрин, едкий натрий и для разложения отходов—азотная кислота и нитрит натрия.

Основной исходный продукт—азид натрия. Технический азид натрия в качестве примесей содержит углекислый и двууглекислый натрий, а также едкий натрий. Перед пуском в производство азид натрия должен быть очищен от примесей, которые также могут вступать в реакцию с азотнокислым свинцом.

Существуют три способа очистки азида натрия.

1. Нейтрализация щелочи и соды раствором 7—8% -ной азотной кислоты. В патенте [190], рекомендующем этот способ, указано, что он не только самый дешевый, но и наиболее надежный при производстве азида свинца в больших количествах. Однако авторы патента обходят молчанием тот факт, что при нейтрализа- ' ции раствора азида натрия в присутствии фенолфталеина (так

предлагается в патенте) в растворе останется бикарбонат натрия, который в этих условиях не оттитровывается, а это вызывает загрязнение азида свинца бикарбонатом свинца. Таким образом, необходимо вводить избыток азотной кислоты, что сопряжено с частичным разложением азида натрия (это также ведет к снижению выхода азида свинца) и выделением азотистоводородной кислоты (см. физиологическое действие HN_3).

2. Взаимодействие карбонатов [127], загрязняющих азид натрия, с азотнокислыми солями элементов II группы (Ba, Ca); при этом ионы $C0_3$ полностью связываются и выпадают в осадок в виде Me $C0_3$. Провяленный азид натрия перед сушкой способствует переходу едкого натрия (за счет углекислоты воздуха) в карбонат.

3. Третий способ совмещает первый и второй: сначала очищают азид натрия от карбонатов нитратами щелочноземельных металлов, а затем остатки щелочи и карбонатов нейтрализуют слабой азотной кислотой.

Способы периодического получения азида свинца

В настоящее время в основном производят декстриновый азид свинца [160]. Для специальных целей готовится в небольших количествах кристаллический (не флегматизированный и не гранулированный) азид свинца.

Кроме кристаллического и декстринового азида свинца, известен ряд других разновидностей азида свинца; из них представляют известный интерес следующие: мелкий коллоидный азид свинца; поливинилспиртовый; мелкий декстриновый; британский.

Производство декстринового азида свинца. Технологические процессы получения азида свинца даже по одному и тому же варианту на разных заводах в отдельных операциях отличаются друг от друга (по загрузкам, применяемой аппаратуре и приспособлениям, по отдельным приемам проведения процесса). Общим для всех заводов являются концентрации растворов основных исходных веществ, температурный режим процесса и последовательность операций.

Для приготовления растворов азида натрия, азотнокислого свинца и декстрина, а также для промывки готового продукта применяется дистиллированная или конденсационная вода, получаемая конденсацией пара, поступающего из котельной в змеевик холодильника.

Для получения декстринового азида свинца применяют 8%- ный раствор азотнокислого свинца, 3%-ный раствор азида натрия и 5%-ный раствор декстрина.

Количество исходных продуктов на одну загрузку зависит от производственного плана, габаритов аппаратуры и требований техники безопасности.

Приготовление раствора декстрина. Раствор декстрина, применяемый для осаждения азида свинца, должен иметь плотность 1,01—1,03 г/см^3.

Раствор декстрина приготовляют в стеклянном сосуде. Практически берут навеску 60—75 г на 1 л дистиллированной воды с температурой 25° С. Приготовленный раствор отстаивают не менее 3 ч, затем перегоняют в другой резервуар, ареометром проверяют плотность и фильтруют через фильтр, состоящий из льняного полотна и фланели. Срок хранения раствора — не более 3 сут.

Раствор азотнокислого свинца концентрации 8 =±= 0,5% приготовляют в хромоникелевом или фарфоровом баке-растворителе с механической двухлопастной мешалкой (40—50 об/мин) путем растворения $Pb(NO_3)_2$ в водном конденсате из расчета получения раствора, содержащего избыток азотнокислого свинца в количестве 18%.

В бак-растворитель заливают $^2/_3$ рассчитанного объема водного конденсата и включают в работу мешалку; затем загружают навеску азотнокислого свинца и содержимое бака-растворителя перемешивают не менее 15 мин. По окончании растворения выключают мешалку и в бак-растворитель добавляют остальную 7_3 водного конденсата. Раствор снова перемешивают не менее 10 мин и при выключенной мешалке нейтрализуют свободную азотную кислоту, содержащуюся в растворе азотнокислого свинца, 10%-ным раствором едкого натрия.

Нейтрализованный раствор перемешивают (10 мин), отстаивают не менее 1 ч (с выключенной мешалкой) и направляют на анализ (концентрации раствора и кислотности). После соответствующей корректировки раствор самотеком спускают на хромо- никелевую или фарфоровую воронку вакуум-фильтра, где уложены два круга из байки с проложенным между ними листом фильтровальной бумаги, байковый мешок и круг из миткаля.

Профильтрованный раствор азотнокислого свинца при помощи вакуума поднимают в мерник.

Раствор азида натрия (3 =t 0,5%) в водном конденсате приготовляют в хромоникелевом или фарфоровом баке-растворителе, который представляет собой аппарат цилиндрической формы со сферическим днищем, в котором имеется штуцер для слива раствора. Бак-растворитель снабжен пластмассовой или деревянной механической мешалкой (40—50 об/мин).

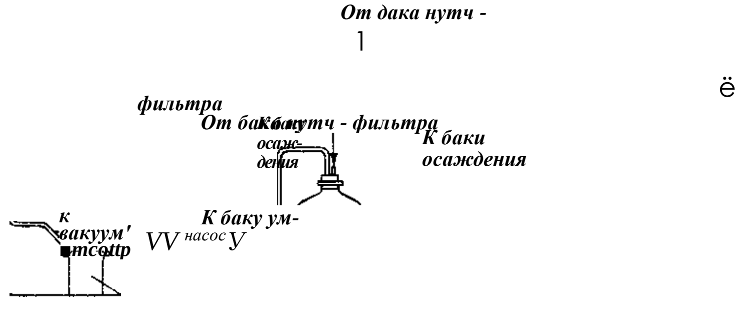
В бак-растворитель заливают примерно $^2/_3$ его объема водного конденсата, включают мешалку и загружают рассчитанную и взвешенную навеску азида натрия. После 20 мин перемешивания азид натрия очищают от примесей

$$Na_2CCV + Ba(NO_3)_2 — BaCO_3 + 2NaNO_3.$$

Необходимое количество азотнокислого бария рассчитывается по уравнению реакции с учетом данных анализа азида натрия.

К раствору азида натрия при работающей мешалке приливают раствор азотнокислого бария. Для проверки полноты осаждения углекислых солей натрия небольшую порцию раствора отфильтро-вывают в пробирку и приливают несколько капель раствора азот-нокислого бария. Если при этом выпадает муть (углекислый барий), то дополнительно очищают раствор азида натрия до полного осаждения углекислых солей.

После очистки раствора (пробы на недостаток и избыток нитрата бария) мешалку выключают и в бак-растворитель добавляют



Медники для растворов

Рис. 2.10. Мерники для растворов азида натрия и нитрата свинца

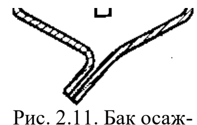


Рис. 2.11. Бак осаждения азида свинца

воды до рассчитанного объема. После 20 мин перемешивания мешалку выключают и отстаивают раствор в течение 30 мин. Если лабораторная проверка концентрации раствора азида натрия дает удовлетворительные результаты, то его подщелачивают раствором едкого натрия концентрации 10 =t 0,5%. Количество едкого натрия рассчитывают, исходя из требуемой щелочности раствора 0,05 ± 0,01 % с учетом наличия едкого натрия в исходном азиде натрия.

После приливания раствора едкого натрия раствор азида натрия перемешивают в течение не менее 3 мин и при удовлетворительных данных анализа раствор фильтруют через два кружка из байки с проложенными между ними листами фильтровальной бумаги и байковый фильтр, сшитый в виде мешка.

Профильтрованный раствор азида натрия передают в мерники (рис. 2.10).

Азид свинца осаждают в хромоникелевом баке (рис. 2.11) с рубашкой и хромоникелевой или деревянной механической мешалкой (60—80 об/мин) в отдельной кабине. Осаждение декстринового азида свинца производится следующим образом.

Бак осаждения подогревают горячей водой, поступающей из бойлера, при температуре на входящей линии в рубашку бака

осаждения 50—75° С с таким расчетом, чтобы слитый в бак осаждения раствор азотнокислого свинца имел температуру 55— 60° С. Из мерника заливают предварительно подогретый до 60— 70° С раствор азотнокислого свинца, затем вручную из-за стены заливают раствор декстрина. По окончании слива раствора декстрина включают мешалку и содержимое бака осаждения перемешивают не менее 3 мин. Затем из мерника приливают тонкой струей 3%-ный раствор азида натрия. Растворы азотнокислого свинца и азида натрия на осаждение подают по хромоникелевому трубопроводу или резиновому шлангу, концы которого обтянуты шелковой сеткой.

Температура поступающего на осаждение раствора азида натрия должна быть 20—30° С. Слив раствора азида натрия производится по особому режиму в течение 85—110 мин, затем подачу горячей воды прекращают и для охлаждения содержимого бака до температуры помещения подают холодную воду. Температура воздуха в кабине осаждения должна быть не ниже 16° С.

Перед спуском азида свинца на воронку вакуум-фильтра укладывают круг из хлопчатобумажной ткани (миткаля или бязи), лист фильтровальной бумаги и мешок из миткаля или льняного полотна. Мешок в нижней части имеет разрез, который перед укладкой на воронку зашнуровывают через петли сутажным шнуром.

При помощи специального приспособления из-за стены кабины открывают спускное отверстие бака осаждения и маточный раствор с азидом свинца (при работающей мешалке) по резиновому шлангу спускают на воронку вакуум-фильтра на подготовленный фильтр в один прием при вакууме 200—500 мм рт. ст. Азид свинца отжимают от маточного раствора в течение не менее 3 мин после его исчезновения с поверхности азида. Далее маточный раствор направляют в кабину, где установлены ловушки и бак разложения, затем приступают к промывке азида свинца.

Промывка азида свинца. Для удаления со стенок бака осаждения остатков азида свинца бак в несколько приемов промывают водным конденсатом. После промывки воду с азидом свинца спускают на вакуум-воронку при вакууме до 700 мм рт. ст. (на воронке). Спускное отверстие закрывают только после тщательной промывки бака осаждения.

Промывку производят водным конденсатом в несколько приемов. После промывки водой промывают (обезвоживают) спиртом, подаваемым в 2—3 приема через кольцо. Для лучшей промывки дают выдержку без вакуума в течение 2—3 мин, затем спирт отсасывают в течение 2—5 мин при вакууме 250—400 мм рт. ст.

С воронки вакуум-фильтра азид свинца разгружают и переносят на стол специальным подъемным приспособлением, состоящим из железного поворотного крана, двух металлических обре- зиненных крюков, подвешенных на прочных шнурах, и системы управления, смонтированной вне кабины на стене. Поворотно- подъемный кран подводят к воронке вакуум-фильтра, навешивают петли мешка на большой крюк подъемного крана, выходят из кабины и закрывают дверь на задвижку.

Вращением специальных рукояток сначала поднимают мешок с азидом свинца с воронки вакуум-фильтра (выше ее краев) и затем отводят его в сторону к столу, где и устанавливают точно над заранее приготовленным алюминиевым бакелитизированным лотком. Если фильтровальный мешок имеет сутажный шнур на нижней поверхности, то шнур выдергивают, несколько приподнимают мешок,

разрезы расходятся и азид высыпается на лоток. Если применяют обычный мешок, то его переворачивают и азид

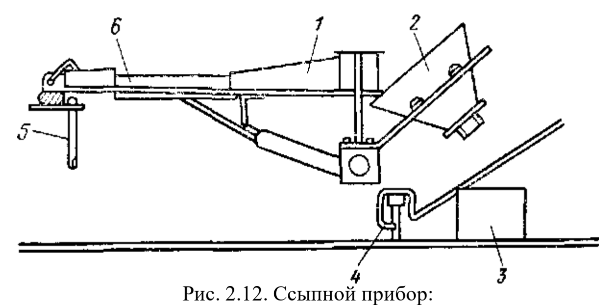


Рис. 2.12. Ссыпной прибор:
1 — подлоточник прибора; *2* — картонная воронка; 3 — парковая коробка; *4* — ложечка для отбора проб; *5* — резиновый упор; *6* — подлоточник с лотком для азида свинца'

свинца высыпается на лоток; остатки удаляют из мешка, встряхивая его с помощью шнура. Мешки замачивают в ведре с водой. Лоток с азидом свинца переносят в кабину раскладки, затем направляют на сушку.

Азид свинца сушат в вакуумсушильном аппарате с паровым или водяным обогревом при температуре 60—70° С и вакууме не ниже 600 мм рт. ст. Продолжительность сушки на разных заводах колеблется от 0,75 до 2 ч. Температура контролируется по термометру; верхний предел температуры контролируется автоматически электросигнализацией.

Аппарат устанавливают в отдельной кабине. Внутри аппарата имеются полые плиты, в которые подают пар или горячую воду. На плиты уложен слой асбеста толщиной 2—5 мм, покрытого клеенкой, и картонные подставки с воздушным промежутком в 2— 4 см. Картонные подставки также покрыты клеенкой, и на них устанавливают лотки с азидом свинца на папковом подлоточнике.

Ссыпка и просеивание декстринового азида производятся в отдельной кабине на приборе для ссыпки (рис. 2.12), состоящем из картонной воронки *2,* подлоточника *6* и приспособления для отвода и подвода коробок, соединенных через систему рычагов с червячным винтом. Ссыпка проводится через сетку № 15—11, натянутую на ссыпное отверстие воронки, в картонные коробки.

В коробку вкладывают этикетки с указанием № партии, № осаждения, № коробки, наименования изделия, даты его изготовления и массы, коробку осторожно закрывают крышкой и переносят в погребок, находящийся на некотором расстоянии и с трех сторон обнесенный земляным валом. Внутри погребна расположены трехполочные стеллажи с полками из сплошных досок, обитых клеенкой. Папковые коробки с азидом свинца со свободно надевающимися крышками устанавливают на полках стеллажа. Температура в погребке должна быть 16—30° С, влажность воздуха— не более 65%.

Получение кристаллического азида свинца осуществляется в той же аппаратуре, что и получение декстринового азида свинца.

Исходные растворы: 10%-ный водный раствор азида натрия и 15%-ный водный раствор нитрата свинца. Растворы готовятся аналогично приготовлению соответствующих растворов при получении декстринового азида свинца. Из азида натрия удаляются карбонаты и щелочь, раствор нитрата свинца подкисляется для предотвращения гидролиза азида свинца, ведущего к образованию основной соли. Осаждение производится в баке с мешалкой и с нижним спускным штуцером при комнатной температуре. Полученный азид свинца после отделения от маточного раствора, промывки и отжимки на вакуум-воронке подвергается сушке и сортировке.

Уничтожение отходов азида свинца. Инициирующие взрывчатые вещества, как правило, не горят и, следовательно, уничтожать отходы ИВВ путем сжигания нельзя. Относительно большие количества их уничтожают подрывом, небольшие количества разлагают химическим путем.

Азид свинца легко разлагается кислотами, но при этом выделяется весьма токсичный и взрывоопасный азотистый водород

$$Pb(N_3)_2 + 2HN0_3\ Pb(N0_3)_2 + 2HN_3\ f.$$

Путем введения *в* реакционную среду окислителя азотистоводородной кислоты можно спокойно проводить процесс разложения.

Известен ряд путей разложения отходов азида свинца (маточные растворы, промывные жидкости и отходы сухого или увлажненного азида свинца).

1. В присутствии нитрита натрия реакция разложения $Pb\ (N_3)_2$ азотной или серной, или уксусной кислотой идет без выделения азотистоводородной кислоты

$$2Pb(N_3)_2 + 3H_2S0_4 + 2NaN0_2\ 2PbS0_4 + + Na_2S0_4 + N_20 + 6N_2 + 3H_20;$$

$$Pb(N_3)_2 + 4HN0_3 + 2NaN0_2\ Pb\ (N0_3)_2 + + 2NaN0_3 + 2H_20 + N_20 + 3N_2.$$

2. Вместо нитрита натрия можно применить церий аммоний-нитрат

$$Pb(N_3)_2 + 2(NH_4)_2\ Ce\ (N0_3)_e\ 3N_2 + + 2Ce$$
$$(N0_3)_3 + 4NH_4N0_3 + Pb\ (N0_3)_2$$

или

3. Двуокись свинца

$$Pb0_2 + Pb(N_3)_2\ \text{-f}\ 4HN0_3\ 2Pb(N0_3)_a\ \text{-f}\ 2H_20 + 3N_t.$$

4. После растворения азида свинца в 10%-ном растворе ацетата аммония добавляется 10%-ный раствор бихромата натрия или калия, пока не выпадет осадок желтого хромата свинца.

Для контроля, за полнотой разложения ази*да свинца добавляется* раствор хлорида железа. Появляющееся красное окрашивание показывает, что азид свинца еще присутствует.

Для уничтожения отходов производства азида свинца чаще всего их разлагают азотной или серной кислотой в присутствии нитрита натрия. Операция разложения проводится в фарфоровом баке разложения, находящемся в отдельной кабине в специальном приямке. Кабина, где производят разложение остатков азида свинца, должна иметь надлежащую вентиляцию. В нижней части бака разложения имеется штуцер со шлангом, снабженным зажимом. Из бака вакуум-фильтра в бак разложения раствор поступает по резиновому шлангу самотеком. Затем заливают 10%-ный раствор нитрита натрия и при работающей мешалке приливают из-за стены через алюминиевую воронку 60—62%-ный или 30%-ный раствор азотной *кислоты.* Перемешивание ведут 15—20 мин. Обезвреженный раствор спускают в отстойные канализационные колодцы. Кабина, где производят разложение остатков азида свинца, должна иметь надлежащую вентиляцию.

Необходимо проводить пробную реакцию на полноту разложения, а также обеспечивать хорошую работу приточно-вытяжной вентиляции с учетом образования окислов азота (N_20, NO, $N0_2$).

Основные правила по технике безопасности при производстве азида свинца. Все операции по производству азида свинца — взрывоопасные и вредные. Азид свинца взрывается как в сухом виде, так и под водой от простого начального импульса.

Присутствие в азиде свинца минеральных примесей (песка, битого стекла и т. п.) повышает его чувствительность к удару и трению (сенсибилизирует). Чистота применяющихся растворов, аппаратуры и всего рабочего места — необходимое условие для безопасности при работе с азидом свинца.

При приготовлении раствора для улавливания пыли на операциях сортировки, заливки, при хранении и т. д. пользоваться горячей водой опасно вследствие возможности выделения из горячих водных растворов длинных игл азида свинца, которые могут взорваться от весьма небольшого импульса.

Фильтраты из-под азида свинца необходимо хранить в посуде залитыми дистиллированной водой.

При приготовлении раствора азида натрия нельзя пользоваться деталями аппаратуры и приспособлениями, применявшимися ранее при приготовлении раствора нитрата свинца.

Воду, содержащую азид натрия, надо сливать только в бак разложения, где подвергать азид разложению. Каждый аппарат, трубопровод и мерник следует употреблять только для раствора одного и того же вещества.

Отходы азида свинца надо хранить в салфетках, залитыми водой, в специальной посуде и по мере накопления отправлять на подрывную площадку.

При производстве и хранении азида свинца все операции необходимо выполнять с исключительной внимательностью и осторожностью. Ни в коем случае не допускается чем-либо ковырять азид свинца или давить на него, или ударять по нему и по коробкам и лоткам с ним.

Работу с азидом свинца проводить с коротко остриженными ногтями на руках. Не допускается вносить какие бы то ни было металлические и стеклянные предметы на рабочие места. На трубопроводах и аппаратуре не допускается применять детали из меди, латуни и бронзы во избежание образования азида меди.

Во время грозы работы с азидом свинца, как и прочими ИВВ, должны быть прекращены и все электродвигатели выключены.

Производство азида свинца в Германии и США. В Германии при осаждении азида свинца в аппаратуре периодического действия процесс проводили следующим образом [155]. Приготовляли 3%-ный раствор азида натрия и 7,5— 9,0%-ный раствор нитрата свинца, в который вводили 0,2% декстрина; *pH* раствора должно быть 7. При осаждении азида свинца в реактор заливали раствор нитрата свинца, нагретый до 60° С и прибавляли сразу несколько литров раствора азида натрия, после чего постепенно (в течение 1 ч) приливали при 60° С весь остальной раствор азида натрия. Осаждение производили в аппарате из нержавеющей стали с механической мешалкой и рубашкой.

После осаждения раствор охлаждали до 20—25° С и содержимое выливали на фильтр. При разгрузке аппарата рабочим (из-за защитной стены) мешалку поднимали и опрокидывали аппарат при помощи червячной передачи. Отфильтрованный продукт промывали водой и сушили так же, как и при непрерывном осаждении. За одну операцию получали 3,3 кг азида свинца.

Азид свинца, полученный по этому технологическому процессу, имел гравиметрическую плотность 1,3—1,6 г/см^3, влажность обычно не превышала 0,1%. Расход материалов на 1 кг азида свинца составил: 0,45—0,48 кг азида натрия; 1,40—1,42 кг нитрата свинца; 0,041—0,045 кг декстрина и 0,019—0,020 кг едкого натрия.

На некоторых заводах США принят аналогичный метод получения декстринового азида свинца [103].

Используется желтый картофельный декстрин, содержащий не более 0,2% нерастворимого вещества. Считают, что качество декстрина может быть улучшено путем переосаждения его из водного раствора спирта. Кроме того, добавка некоторых веществ (ферроцианид калия или натрия, оксалат или тартрат натрия) улучшает коллоидообразующее действие декстрина.

При производстве декстринового азида свинца в США применяются растворы следующих концентраций: азотнокислый свинец 7,325 ± 0,0750%, азид натрия 3,175 ± 0,025% и 4,1 г декстрина на 1 л раствора.

Нитрат свинца берется с избытком в 10% против теории. К раствору азотнокислого свинца и азида натрия добавляются небольшие количества едкого натрия для нейтрализации кислотности (раствор в воде нитрата свинца обычно бывает кислый —*pH* = = 4,2—4,4) и для предохранения от гидролиза нитрата свинца. Так, на 73,9 кг нитрата свинца добавляется 25—30 г NaOH в виде разбавленного раствора. Декстрин в количестве 4,1 кг, предварительно растворенный в 100 мл воды, вливают в раствор нитрата свинца, после чего концентрация последнего доводится до 7,325 ± 0,07%. Затем раствор нитрата свинца с декстрином из бака хранилища подается в мерник из нержавеющей стали. Готовится раствор азида натрия (3,175 ± 0,020) с добавкой NaOH в гранулах для нейтрализации кислоты, образующейся при взаимодействии нитрата свинца с азидом натрия.

Осаждение азида свинца проводится в круглодонном баке из нержавеющей стали со стальной рубашкой и 4-лопастной мешалкой из нержавеющей стали (скорость вращения 95 об/мин). 60 л раствора нитрата свинца из бака-хранилища поступает в мерник из нержавеющей стали, где раствор подогревается с помощью змеевика, по которому проходит горячая вода. Заливая подогретый раствор в бак осаждения, циркуляцией воды через рубашку бака доводят температуру раствора до 57,5—60° С.

Из бака-хранилища раствора азида натрия 50 л раствора переводят в другой мерник из нержавеющей стали. Включают в баке осаждения мешалку и при температуре 57,5—60° С приливают в бак раствор со скоростью 2 л/мин. Когда раствор весь прилит, пускают в рубашку холодную воду. Перемешивание продолжается до снижения температуры до 30° С, при которой прекращают перемешивание и, когда азид свинца отстоится, производят декантацию маточника в бак для разложения азида свинца. Осадок азида свинца помещают в резиновое ведро и перемещают на вакуум-фильтр с фильтровальной тканью. Далее производят на фильтре четырехкратную промывку водой, промывную воду направляют в бак для разложения азида свинца (на нитрит натрия и азотную или серную кислоту). Азид свинца с влажностью 24—26% упаковывают в барабаны для перевозки.

Весь цикл осаждения длится 60 мин, за одну операцию получают 3,45 кг азида свинца (содержание $Pb(N_3)_2$ равно 92,3%).

Типы промышленного азида свинца

Декстриновый азид свинца по сравнению со всеми известными разновидностями промышленного азида свинца имеет один недостаток — его гигроксопичность значительно выше всех прочих типов азида свинца. Декстриновый азид свинца за время его перемещения из сухого хранилища до момента снаряжения капсюльных изделий может приобрести влажность, превышающую 0,5%. Чем выше содержание влаги, тем труднее инициирует декстриновый азид свинца (особенно от теплового источника) и тем ниже мощность его действия. Это снижение мощности может уменьшить способность декстринового азида свинца поддерживать высокую скорость детонации на ограниченном участке заряда.

Установлено, что для получения стабильной скорости детонации требуется заряд длиной не менее 2,5 мм из сухого декстринового азида и значительно более длинный заряд из увлажненного азида свинца. Таким образом, в малогабаритных К/д с длиной заряда азида свинца меньше 2,5 мм нельзя применять декстриновый азид свинца [103].

Коллоидальный азид свинца (не декстриновый), хотя и был известен еще в 1918 г., но начали применять его позднее. Ринкенбах показал, что коллоидальный азид свинца значительно менее гигроскопичен и более эффективен, чем декстриновый. Он очень мелкий (3—4 мк) и плохо сыпуч, следовательно, его широкое применение в промышленности затруднено. Зато коллоидальный азид свинца, имеющий очень малый размер частиц, весьма пригоден для капельных зарядов и зарядов, инициируемых маломощным средством инициирования. Он успешно заменяет измельченный декстриновый азид свинца. Для изготовления точечных зарядов для электродетонаторов с низкой энергией срабатывания сухой коллоидальный азид свинца смешивают с концентрированным раствором нитроцеллюлозы в эфирно-спиртовой смеси (или других растворителях) и небольшое количество полученной пасты помещают на проволочный мостик, образуя капельку. Для электродетонаторов, в которых мостик помещен внутрь полости, заряд азида свинца может быть изготовлен в виде таблетки прессованием азида свинца в полость.

Коллоидальный азид свинца получается при быстром добавлении при перемешивании и температуре 25° С в 4%-ный водный раствор азида натрия раствора нитрата свинца, взятого с небольшим избытком. Осадок отфильтровывают, промывают несколькими порциями воды и сушат. Его плотность заряжания при давлении 3000 кгс/см^2 равна 2,77 г/см^3 по сравнению с 2,93 г/см^3 для кристаллического азида свинца.

Поливинилспиртовый азид свинца может быть получен при добавлении в раствор азида натрия раствора нитрата свинца, содержащего около 3% поливинилового спирта. Конечный продукт состоит из кристаллов азида свинца, покрытых поливиниловым спиртом. Метод получения аналогичен методу получения декстринового азида свинца. Чувствительность к удару поливинилового азида свинца такая же, как и у декстринового, но он практически негигроскопичен и содержит около 96% азида свинца. Инициирующая способность значительно лучше и плотность больше, чем у декстринового азида свинца. Его воспламеняемость такая же,

как у чистого кристаллического азида свинца, но лучше, чем у декстринового.

Декстриновый коллоидальный азид свинца получают тем же методом, как и обычный декстриновый азид свинца. Основное внимание обращается на получение мелкокристаллического продукта (1—2 мк). Декстриновый коллоидальный азид свинца содержит 95,3% $Pb(N_3)_2$. Немного более чувствителен к удару, чем декстриновый обычный.

Британский азид свинца. Когда в ряде стран был принят декстриновый азид свинца, Англия предпочла иметь кристаллический азид свинца, окруженный ядрами из карбоната свинца, так называемый служебный азид свинца. Он практически негигроскопичен и по основным характеристикам превосходит декстриновый азид свинца. Служебный азид свинца содержит 98,10% $Pb(N_3)_2$, крупнокристаллический (размер кристаллов 55,0 мк), плотностью 3,31 г/см^3 при давлении 15000 кгс/см^2, температуре вспышки 350° С (декстриновый 340° С) с задержкой 5 с, по чувствительности к удару порядка декстринового азида свинца, по термической стойкости превышает декстриновый азид свинца.[19]

Позднее англичане применили новый тип $Pb(N_3)_2$ марки RD = 1333, рассматриваемый как возможный заместитель так называемого служебного азида свинца, который считали очень чувствительным при некоторых операциях. В дальнейшем англичане применили еще одну новую разновидность азида свинца (марки RD = 1343), которая должна была улучшить азид свинца марки RD = 1333.

В открытой литературе получение и свойства указанных английских разновидностей азида свинца не описаны.

В американской энциклопедии ВВ [103] приведены некоторые данные по марке RD = 1333, взятые из неофициальных источников. По этим данным содержание $Pb(N_3)_2$ 98,7%, размер частиц 34,5 мк, температура вспышки 345° С[1] (с задержкой 5 с), чувствительность к удару и термическая стойкость аналогичны декстриновому азиду свинца. Инициирующая способность значительно лучше, чем у декстринового азида свинца.

Способы непрерывного получения азида свинца

В 1929—1930 гг. Майснер взял патент [190] на получение азида свинца способом непрерывного осаждения. Штеттбахер, рекламируя этот способ Майснера, считает основными его достоинствами безопасность работы и возможность получения чистого азида свинца (98—99%), пригодного для снаряжения капсюлей-детонаторов без тринитрорезорцината свинца.[20]

Аппарат Майснера (колонного типа) в сочетании с предложением Лоундеса [183] по осаждению азида свинца в присутствии декстрина позволил некоторым немецким заводам, начиная с 1934—1935 гг, организовать производство сыпучего азида свинца способом непрерывного осаждения.

---

19 Такой азид свинца можно получить обработкой кристаллов определенным количеством угольной кислоты. Эта обработка может создать возможность получения карбоната только на поверхности кристалла без проникновения внутрь его. Подобная обработка в какой-то степени должна снизить качество азида свинца, так как он загрязняется инертным веществом.

20 Следует отметить, что главный инженер капсюльного завода в Тройс- дорфе Герц [154] не разделял точки зрения Штеттбахера, считая, что в производственных условиях нельзя ставить вопрос о получении 99%-ного азида свинца, учитывая его повышенную восприимчивость к механическим воздействиям.

Ниже приводится описание производства азида свинца непрерывным способом на одном из заводов, построенных фирмой Майснер в 1940 г.

Азид натрия растворяют в баке-растворителе из нержавеющей стали емкостью 700 л с пропеллерной мешалкой и термометром со шкалой до 100° С; в него загружают 600 л дистиллированной воды и 13 кг азида натрия, а также добавляют едкий натрий из расчета 0,026 кг на 1 л раствора азида натрия (на заводе применяли 98%-ный азид натрия).

После 1 ч работы мешалки раствор насосом перекачивают сквозь фильтрующие керамиковые трубки в бак хранения, где подогревают паром (в рубашке) до 42° С.

Азотнокислый свинец растворяют подобным же образом: берут 650 л воды и 39 кг азотнокислого свинца; раствор фильтруют и через керамический фильтр с помощью насоса подают в бак хранения. На холоде приготовляют 10%-ный раствор декстрина. Раствор декстрина фильтруют сквозь шелковую сетку № 8—10.

В бак хранения раствора азотнокислого свинца вливают 10 л 10%-ного раствора декстрина и содержимое бака подогревают до 37° С при помешивании ручным веслом.

Азид свинца осаждают в стеклянной колонке, состоящей из трех частей (рис. 2.13), стянутых тремя болтами на резиновых прокладках. Колонка закреплена на стене алюминиевыми стягивающими кольцами. Над верхней частью колонки находятся регулировочные краны для спуска растворов в колонку. Колонку закрывают резиновой крышкой, состоящей из двух частей. Через одну несъемную часть крышки проходят спускные воронки и тер-

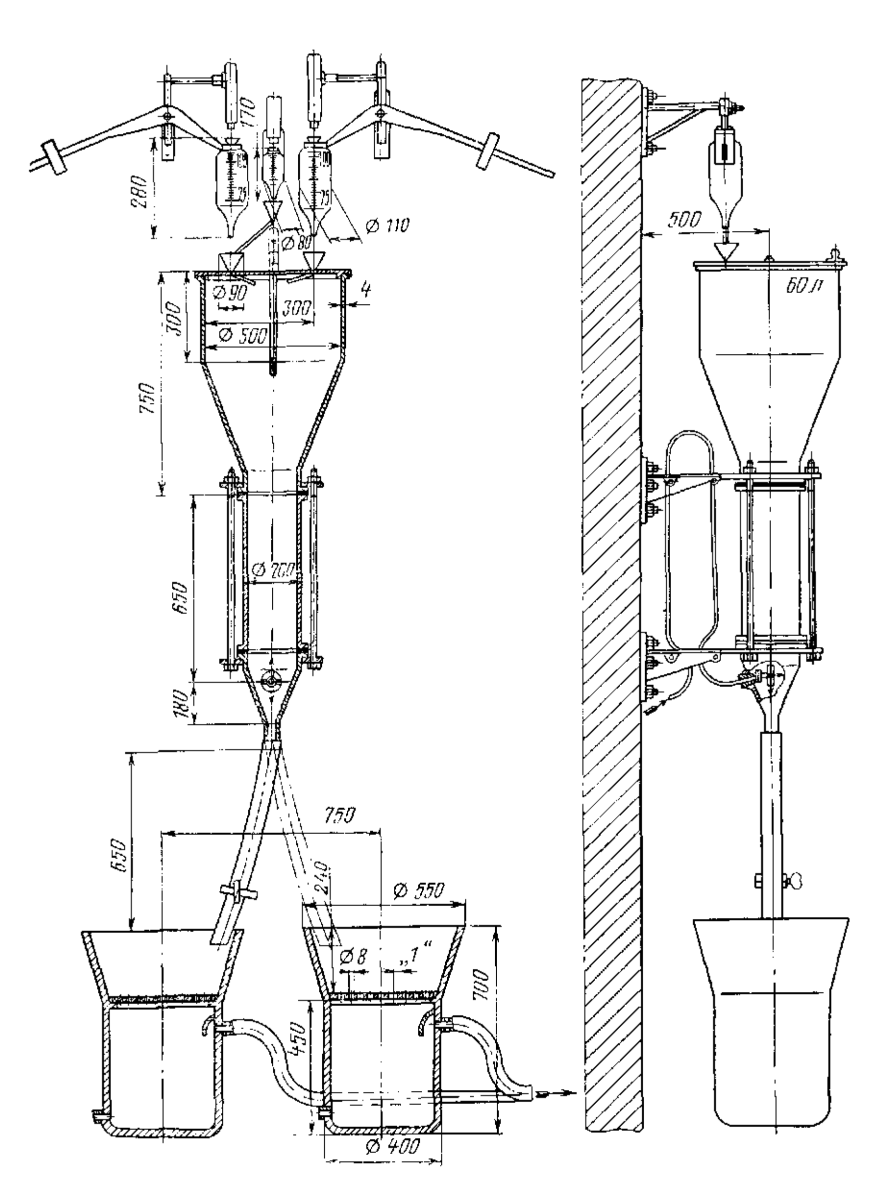


Рис. 2.13. Схема стеклянной установки для получения азида свинца по Майснеру

мометр. Размеры колонки и двух вакуум-фильтров приведены на рис. 2.13. Колонку до половины заполняют дистиллированной водой с температурой 35° С и вливают 1 л 10%-ного раствора декстрина. В кран внизу колонки с пятью отверстиями для выхода воздуха впускают сжатый воздух под давлением 0,6— 1 кгс/см^2, который

энергично перемешивает содержимое колонки. После этого открывают кран раствора азотнокислого свинца, а через 5 мин — краны раствора азида натрия и раствора декстрина.

Скорость приливания растворов регулируют так, чтобы в колонку поступало 84 л/г раствора азотнокислого свинца и азида натрия и 1,5 л/г раствора декстрина. Скорость стекания растворов регулируется изменением сечения подводящей резиновой трубки с помощью грузового металлического зажима. На спускном шланге внизу колонки имеется зажим, с помощью которого в колонке обеспечивается уровень маточного раствора 60 л.

Вакуум-фильтры изготовлены из металла и с обеих сторон покрыты слоем пластмассы. В качестве фильтрующего слоя применяют льняную фильтр-ткань.

Давление воздуха поддерживается компрессором. Если оно снижается ниже 0,6 кгс/см^2, то процесс прекращается, иначе возможен взрыв в колонке из-за образования крупных кристаллов азида свинца.

При осаждении в колонке поддерживается температура 38— 40° С. Стекающий из колонки азид свинца с маточным раствором через шланг подают на воронку вакуум-фильтра, когда воронка наполнится, рабочий перекладывает шланг во вторую воронку вакуум-фильтра, а первый слой азида свинца промывают водой. Качество азида свинца проверяют осмотром под микроскопом через каждые 20 мин, причем диаметр округлых кристаллов азида свинца должен быть до 0,1 мм. Если кристаллы удлинены, то процесс прекращают и азид разлагается. Иногда процесс трудно регулировать; в этом случае колонку опорожняют, промывают и вновь регулируют процесс. В течение 8 ч осаждается 25 кг азида свинца (сухой массы).

После окончания работы смены колонку до метки заполняют водой, в которую затем добавляют 1,5 л 20%-ной азотной кислоты и 300 г нитрита натрия, в течение 1 ч перемешивают содержимое колонки сжатым воздухом и в таком виде оставляют ее до утра, когда содержимое спускают через фильтр в бак разложения отходов производства. Колонку и фильтры промывают чистой водой.

Маточные воды и отходы производства разлагают в деревянном баке емкостью 800 л; его заполняют водой, вливают 2,5 л 20%-ной азотной кислоты, добавляют 500 г нитрита натрия и содержимое перемешивают.

На одном из немецких заводов (в Мальхове) азид свинца, полученный с установки Майснера, сушили 1,5 ч обдувкой лотка с азидом свинца теплым воздухом (60° С). В лоток загружали

около 1 кг азида свинца и каждый лоток устанавливали против трубы, подающей теплый воздух.

Для проверки качества готового продукта из каждой партии в 22—23 кг брали пробу. Обычное содержание азида свинца 93—95%. Кроме того, один раз в сутки брали пробу для определения влажности азида свинца (сушка 3 ч при 80° С), остаточная влажность должна быть не более 0,3%.

Один раз в сутки определяли инициирующую способность смеси азида свинца и стифната свинца (80 : 20); при этом минимальный заряд для ТЭН должен быть 0,05 г.

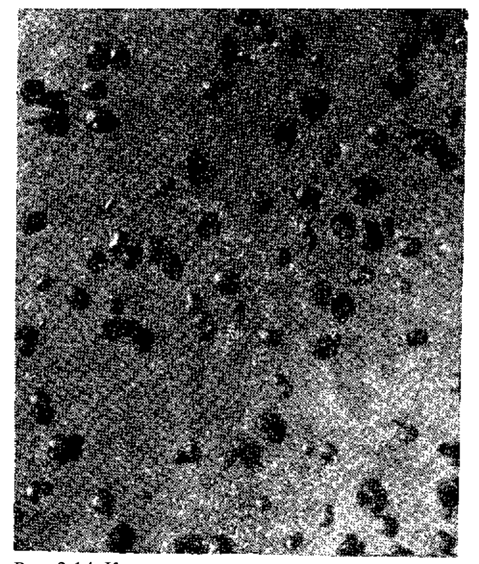


Рис. 2.14. Кристаллы декстринового азида свинца

Для использования избытка нитрата свинца, взятого при осаждении, маточные растворы обрабатывали карбонатом натрия, а осажденный углекислый свинец отфильтровывали. Карбонат свинца растворяли в слабой азотной кислоте и снова использовали для осаждения азида свинца.

Завод выпускал 12 т азида свинца в месяц. Производительность одной установки была около 60 кг за смену (9 ч). В Германии заводы инициирующих веществ ночной смены не имели.

Физико-химические характеристики азида свинца, полученного по описанной рецептуре: цвет — светло-желтый; кристаллы— округлой формы (рис. 2.14); размер кристаллов — 0,02-^-0,06 мм; гравиметрическая плотность— 1,5-^2,0; сыпучесть — хорошая; гигроскопичность — повышенная (при хранении в течение 2 недель над водой 0,5—0,6%);

содержание азида свинца— равно 92-^-96%,

содержание свинца—-68,6^-71,5%;

возможные примеси — основной азид, влага, окись свинца, декстрин;

температура вспышки— равна 300-^310° С; чувствительность к удару на копре Каста при грузе 1 кг: а) верхний предел — 65 см;

б) нижний предел — 40 см;
в) для чистого азида (более 99%):
— верхний предел — 40 см;
— нижний предел — 25 см;
допустимое давление при прессовании — 2000 кгс/см^2;
минимальный заряд смеси — 80% азида и 20% ТНРС для ТЭН (без прессования) 0,05 г.

2.7. АЗИДЫ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Ранее были приведены методы получения и свойства азидов I подгруппы I группы металлов — азидов щелочных металлов.

Ниже прив^чятся методы получения и свойства азидов II подгруппы I г, ппы металлов — азидов меди, серебра и золота.

А з и д д в у х в а л е н т н о й м е д и $Cu(N_3)_2$. Впервые азид меди был получен Курциусом [82] в 1890 г., но подробное описание его получения и свойств было сделано им лишь в 1898 г. [83].

Азид двухвалентной меди был получен при смешивании разбавленного водного раствора медного купороса и азида натрия; осадок промывался ледяной водой и сушился в эксикаторе

$$CuSO_4 + 2NaN_3 \rightarrow Cu(N_3)_2 + 2H_2O.$$

Деннис и Ишем [92] получили азид окисной меди, растворяя гидрат окиси меди в азотистоводородной кислоте.

А. А. Солонина в 1910 г. приготовил азид двухвалентной меди путем взаимодействия азида натрия с медным купоросом. Солонина указывает, что при работе с азидом двухвалентной меди у него случайных взрывов не было [32].

Позднее (в 1943—1944 гг.) чистый безводный $Cu(N_3)_2$ был получен [77]: а) из нитрата меди и водного раствора азида натрия; б) из нитрата меди и азида лития в абсолютном спирте; в) из окиси меди и концентрированной азотистоводородной кислоты в виде кристаллов темно-зеленого цвета, очень чувствительных к удару; г) из диамминкупроазида $[Cu(NH_3)_2](N_3)_2$ путем разложения его при 100—105° С.

Полученные азиды двухвалентной меди отличаются по цвету, но как показали рентгенограммы [77], все они имеют одинаковую структуру.

Цвет азида меди — от буро-желтого до коричневого с зеленым и фиолетовым оттенками, температура плавления с разложением— около 120° С, быстрое разложение—при 150° С [80], взрыв — при температуре около 174° С [295].

В воде азид двухвалентной меди растворяется плохо, с окрашиванием раствора в ярко-зеленый цвет. В 1 л воды при 24° С растворяется 0,3696 г азида меди (с выделением азотистоводородной кислоты). Азид окисной меди в воде гидролизуется с образо

ваниеМ основного азида меди Cu $(N_3)_2$-Cu $(OH)_2$ [77]. Растворим в большинстве органических оснований.

Азид двухвалентной меди разлагается всеми минеральными кислотами с выделением HN_3; щелочью разлагается с образованием гидрата окиси меди; хорошо растворяется в растворе уксуснокислого аммония (с темно-зеленым окрашиванием раствора). Температура вспышки **$Cu(N_3)_2$ 205—210° C** при **5**-секундной задержке. Теплота образования 139,4 ккал/моль **[282].** Курциус и Риссом считают безводный азид двухвалентной меди очень чувствительным к удару и нагреванию. Чувствительность к удару при испытании на электрокопре со свободно падающим грузом **500** г, при запрессовке состава в 3-мм гильзу под давлением 1000 кгс/см^2, характеризуется следующими данными **(50%** взрывов) по высоте подъема груза (в см):

Азид двухвалентной меди	*9*
Азид одновалентной меди	16
Азид никеля	38
Гремучая ртуть	14

Солонина испытывал два образца азида меди на чувствительность к удару. Образец № 1 был получен из растворов медного купороса и азида натрия (без подкисления) и содержал примесь основного азида меди. Образец № 2 получали при подкислении растворов азотной кислотой; перед испытанием его высушивали. Кроме того, испытывали азид меди, который был несколько увлажнен. Испытания проводились на копре Велера. Результаты испытания на взрыв к удару по высоте при одном и том же падающем грузе следующие (в мм):

Азид двухвалентной меди образца № 1	170
То же, образца № 2	15
Азид одновалентной меди образца № 1	190
То же, образца № 2	210
Гремучая ртуть	70—80

Наиболее чувствительным к удару оказался азид двухвалентной меди. Солонина указывает, что в совершенно сухом состоянии он иногда взрывается от «перекладывания перышком».

Основываясь на более новых данных, установлено [77], что очень чувствителен к удару только сухой или смоченный эфиром азид меди. Азид меди, увлажненный водным спиртом, менее чувствителен к удару и трению. Чувствительность сухого азида меди к трению так велика, что он взрывается даже при снятии с бумажного фильтра.

Бризантность $Cu(N_3)_2$ несколько больше, чем азида свинца [77]. Скорость детонации 5000—5500 м/с [77]. Инициирующая способность вторичных **ВВ $Cu(N_3)_2$:**

Тетрил	0,001 г
ТЭН	0,0004 г

Работоспособность по Трауцлю 115 мл [10 г $Cu(N_3)_3$] [77]. При хранении при нормальных условиях в течение года масса азида меди не изменилась [77].

В 1958 г. опубликована работа [205] о применении Cи $(N_3)_2$, флегматизированного поливиниловым спиртом, в капсюлях-детонаторах.

Основной азид меди $Cu(N_3)_2$-CuO впервые получен в 1913 г. [296] при нагревании $Cu(N_3)_2$ в воде при 70—80° С с последующей сушкой на воздухе (очищенном от CO_2), пока не выделится азотистоводородная кислота.

$Cu(N_3)_2$-CuO—кристаллическое вещество желтого цвета, взрывается при 203—-205° С [134], температура вспышки 245° С [296]. Это соединение менее чувствительно, чем **$Cu(N_3)_2$**. Основной азид меди $Cu(N_b)_2$-$Cu(0H)_2$ был получен при взаимодействии диамминкупроазида $Cu(NH_3)_2(N_3)_2$ с водой при 80° С. $Cu(N_3)_2$-$2Cu(0H)_2$ — желто-зеленый порошок, нерастворимый в воде; в воде гидролизуется при температуре [выше 80° С и растворяется в кислотах и щелочах. Взрывается при 200° С, по чувствительности аналогичен $Cu(N_3)_2$-Cu0.

Комплексные соединения меди. Диаммин-купроазид **$ICu(NH_3)_2](N_3)_2$** впервые был получен в 1907 г. [92] при растворении **$Cu(N_3)_2$ в** концентрированном растворе аммиака с последующим испарением образовавшегося раствора темно-синего цвета на воздухе:

$$Cu(N_3)_2 + 2NH_3 \text{ -»- } [Cu(NH_3)_2](N_3)_2.$$

Он может быть получен также при встряхивании влажного свежеосажденного гидрата окиси меди с избытком HN_3 и растворении осадка в аммиаке.

Диаммин-купроазид образуется в виде зеленых кристаллов, не растворимых в холодной воде. При кипячении с водой он разлагается с отщеплением HN_3. Разбавленные и крепкие кислоты растворяют диаммин-купроазид с выделением HN_3. Вещество, менее чувствительное к удару и трению, чем $Cu(N_3)_2$. При нагревании взрывается подобно $Cu(N_3)_2$.

Тетрааммин-купроазид $[Cu(NH_3)_4](N_3)_2$ получается в течение нескольких минут при действии аммиака на $Cu(N_3)_2$ при сильном охлаждении (углекислота с эфиром). При хранении на воздухе или растворении в воде вещество разлагается с выделением аммиака и образованием диаммин-купроазида [254, 77].

Дипиридин-купроазид $[Cu(C_6H_6N)_2](N_3)_2$ получается путем растворения $Cu(N_3)_2$ в нагретом пиридине [92]. При испарении на воздухе полученного темно-зеленого раствора образуются длинные прекрасно образованные игольчатые кристаллы дипиридин-купроазида. Это вещество получается также при взаимодействии NaN_3 и тетрапиридин-купросульфата в растворах.

Образующийся осадок промывают, высушивают на глиняной пластинке в вакуум-эксикаторе над едким калием и кристаллизуют из пиридина. Дипиридин-купроазид совершенно не растворим в воде на холоде. При нагревании разлагается; не растворим в спирте. Разбавленные и концентрированные кислоты разлагают его с выделением HN_3. При долгом хранении на воздухе выделяет пиридин. Дипиридин-купроазид взрывается при 205° С и при ударе груза 1 кг с высоты 20 см [92, 77, 254].

Диэтилендиаммин-купроазид $jCu[C_2H_4(NH_2)_2]_2\}(N_3)_2$ получается путем растворения диэтилендиаммин-купросульфата в воде и прибавления требуемого количества азида бария. После отфиль-

трования сернокислого бария из раствора выделяются синие кристаллы диэтилендиаммин-купроазида. Их промывают многократно спиртом. Это вещество получается также при растворении азида меди в несколько меньшем, чем требуется, количестве этилендиамина при нагревании (чем исключается избыток этилендиамина, который трудно удаляется). Диэтилендиаммин-купроазид растворяется в воде на холоде и при нагревании; в спирте трудно растворим. Кислотами разлагается. При нагревании вспыхивает. Большое число различных комплексов на основе $Cu(N_3)_2$ были получены и исследованы Цирулисом и Штрауманисом [77].

Азид одновалентной меди CuN_3 впервые был получен А. А. Солониной [32] восстановлением сернокислой меди кислым сульфатом натрия с последующим осаждением раствором азида натрия. Азид одновалентной меди можно также получить путем взаимодействия 10%-ного водного раствора азида натрия с хлоридом меди, растворенным в насыщенном водном растворе хлорида натрия (в присутствии уксусной кислоты и следов бисульфита натрия). После перекристаллизации при 60° С из насыщенного водного раствора хлорида натрия азид одновалентной меди получается в виде желто-зеленых кристаллов [295, 91]. Азид одновалентной меди можно также получить на медном электроде при электролизе раствора азида аммония в жидком аммиаке при —67° С [65, 276].

Азид одновалентной меди — кристаллическое вещество серого или слегка желто-зеленого цвета. На свету изменяет цвет до темно-красного с фиолетовым оттенком. Температура плавления от 174 (с разложением) до 220°С[296]. Температура вспышки 217° С (с 5-секундной задержкой). Плотность 3,26. Теплота образования —67,2 ккал/моль. Теплота детонации 58,7 ккал/моль. Энергия активации, вычисленная из данных термического разложения, 26,5 ккал [91]. В воде растворяется плохо — в 1 л воды при 20° С растворяется 0,044 г CuN_3; растворяется в уксуснокислом аммонии. Кислоты разлагают CuN_3 с выделением HN_3; щелочи разлагают его с образованием гидрата окиси меди.

Азид одновалентной меди очень чувствителен к нагреванию, удару и трению. Детонирует от удара при грузе 0,60 г с высоты 9,5 см (при навеске 0,01 г) и 24 см (при навеске 0,05 г) [198]. По мнению ряда авторов, взрывчатые свойства зависят от размера кристаллов; с увеличением размеров кристаллов чувствительность увеличивается.

Сингх, исследовавший в 1959 г. чувствительность CuN_3 к удару и нагреванию, подтвердил результаты более ранних наблюдений, показавших, что чувствительность увеличивается с увеличением размера кристаллов.

Велер и Мартин [295] характеризуют инициирующую способность азида одновалентной меди следующими величинами предельного заряда: по тротилу 0,095 г, по тетрилу 0,025 г, по пикриновой кислоте 0,045 г. Как видно из приведенных данных, по инициирующей способности CuN_3 близок к азиду свинца. Одним из отрицательных свойств CuN_3 является его повышенная чувствительность к удару. По этой причине не рекомендуется азид свинца снаряжать в медные гильзы, так как в присутствии влаги и при нагревании на поверхности оболочки образуется азид закисной меди.

Азид серебра AgN_3 впервые был получен Курциусом 182] при открытии им азотистоводородной кислоты. Германское военное министерство (по данным Дарапского) [88] пыталось применить его в качестве инициирующего взрывчатого вещества для снаряжения

капсюлей-детонаторов. Первая попытка была сделана еще в 1893 г. Биллем и Ленце. Эта попытка не увенчалась успехом и после сильного взрыва, при котором был убит один химик, работы были прекращены.

В 1907 г. свойства азида серебра изучали Велер и Маттер [297].

А. А. Солонина [32] получил азид серебра в виде очень мелкого порошка при взаимодействии водного раствора чистого азида натрия с раствором азотнокислого серебра. Для получения крупных кристаллов он растворял азид серебра в крепком нашатырном спирте и оставлял стоять в эксикаторе над серной кислотой. На другой день выделялись крупные иглы длиной до 20 мм и шириной до 0,3 мм. Как он указывает, эти иглы при ломании и резании стальным ножом по чугуну ни разу не взрывались и однажды при падении стеклянной чашечки с длинными иглами все иглы переломались, чашечка разбилась, но взрыва не было.

В 1911 г. азид серебра был получен при электролизе с серебряным анодом 3%-ного раствора NaN_3 [275], в 1919 г. — при электролизе с серебряным анодом раствора азида аммония.

Тейлор и Ринкенбах [264] при разработке способа получения азида серебра, избегали получения крупных кристаллов, легко образующихся из разбавленных растворов, и для осаждения азида серебра рекомендовали применять концентрированные растворы азида натрия и нитрата серебра. Их способ следующий: 44 г нитрата серебра растворяют в 50 мл воды и медленно прибавляют раствор 13,5 г азида натрия в 75 мл воды при постепенном перемешивании. Осадок промывают водой, спиртом и эфиром; сушить его рекомендуется в потоке сухого воздуха и эксикаторе над серной кислотой.

Недостаток технологии получения азида серебра тот, что он осаждается в коллоидальном виде и полученная аморфная масса спекается после сушки в совершенно твердую массу, с трудом поддающуюся прессованию, что, кроме того, небезопасно. Исходя из этого, Блехт [57] предлагал, например, осаждать азид серебра при наличии суспендированных в воде нитросоеди- нений (тетрила, пикриновой кислоты). Тогда на каждом кристалле вторичного вещества получается пленка первичного заряда. Но это вряд ли может быть принято производственниками с учетом техники безопасности при прессовании таких составов.

Ввиду большого интереса, который одно время проявляли к азиду серебра, был проведен ряд работ, имевших целью изменить технологию получения азида серебра и обеспечить полу- нение сыпучего продукта.

Еще в 1893 г. Анжели [37] доказал, что если к холодному насыщенному раствору азотистокислого серебра $AgN0_2$ приливать холодный насыщенный раствор сульфата гидразина, то можно получить с небольшим выходом азид серебра в виде белых игольчатых кристаллов:

$$N_2H_4\text{-}H_2S0_4 + AgN0_2 \rightarrow AgN_3 + 2H_20 + H_2S0_4,$$

В английском патенте Годкинсона 1918 г. [158] был предложен способ получения кристаллического азида серебра из гидразина, нитрата серебра и нитрита натрия:

$$N_2H_4\text{-}H_2S0_4 + AgNO_s + NaNO_a$$

$$\rightarrow AgN_3 + 2H_20 + NaN0_3 + H_2S0_4.$$

Позднее патент Годкинсона неоднократно проверялся, и удалось выход азида серебра по реакции

$N_2H_4H_20 + AgN0_3 + NaN0_2$ -»- $AgN_3 + 3H_20 + NaN0_3$ довести до 82%. При использовании маточного раствора выход азида серебра может быть доведен до 90% теоретического.

Азид серебра — кристаллическое бесцветное вещество орто-ромбической системы, плотностью 4,81 (Штеттбахер приводит величину плотности 5,1 [248].

Рентгенограммы вращения показывают ионную структуру кристаллов азида серебра. Расстояние связи Ag—N равно 2,56 А и расстояние Ag—Ag 3,00 А [251, 103]. Азид серебра плохо растворяется в воде, эфире, спирте и ацетоне. По данным Тейлора и Ринкенбаха [264], в 100 г воды растворяется 0,006 г азида, в 100 г этилового спирта — 0,006 г азида и в 100 г ацетона — 0,015 г азида серебра. Он хорошо растворяется в водном растворе аммиака, из которого выкристаллизовывается в виде крупных игольчатых кристаллов, достигающих 1 см в длину и обладающих повышенной чувствительностью.

Азид серебра негигроскопичен. По Тейлору, 2 г азида серебра при хранении во влажной атмосфере (насыщенной) в течение двух недель поглотили всего 0,04% влаги. Тейлор указывает также, что капсюль-детонатор с 0,6 г азида серебра и 0,4 г тротила при хранении в течение 30 сут во влажной атмосфере и комнатной температуре при испытании на песочной пробе дал тот же результат, что и сухой. Многие авторы указывают, что влажная углекислота не действует на азид серебра. Температура вспышки AgN_3 при 5-секундной задержке равна 300° С [293, 168, 167].

По данным Гича [168], при нагревании азид серебра сначала становится слегка фиолетовым (около 150° С), потом серым и, наконец, черным. При температуре около 250° С он плавится (по Тейлору при 251° С) [264]. Чтобы установить температуру взрыва, Гич быстро нагревал азид серебра до 280° С, а затем медленно до взрыва, который происходил при температуре около 300° С.

Азид серебра нагревали как при нормальном давлении, так и в вакууме, причем выделявшиеся газ и остаток анализировали; газ оказался чистым азотом, а твердый остаток — чистым серебром. При нагревании в вакууме азид серебра начинал плавиться при температуре около 185° С. Разложение в вакууме протекало быстрее, при этом взрыв происходил иногда при 280° С, в особенности, когда для опыта брали большие навески (0,3— 0,8 г).

По данным Тейлора, при нагревании в течение 24 ч при 75° С азид серебра не изменялся.

Приведенные выше данные по термической стойкости азида серебра требуют уточнения в зависимости от степени чистоты азида серебра.

Азид серебра, как и азид свинца, изменяется под влиянием освещения. Велер и Крупко [296] показали, что азид серебра сравнительно быстро изменяется при действии прямых лучей солнечного света и медленно разлагается на рассеянном свету. Авторы запаивали 2 г азида серебра в кварцевый сосуд с манометром, выкачивали из него воздух, освещали и измеряли давление выделяющегося азота. При интенсивном солнечном освещении за 27 дней давление достигало 78 мм рт. ст. При встряхивании освещаемой навески азид разлагался значительно быстрее. При кипячении в воде (в темноте) азид серебра разлагается с выделением серебра и азота, при этом азотистоводородная кислота не выделяется.

Велер и Крупко указывают, что полуразложившийся при освещении азид серебра имеет такую же чувствительность к удару, как и неосвещенный.

Азид серебра, как и другие азиды, при облучении интенсивным электронным потоком взрывается, при облучении медленным потоком не взрывается.

Азид серебра фоточувствителен, и желатиновая эмульсия из него, приготовленная методами, аналогичными для получения

эмульсий из бромистого серебра, значительно менее чувствительна к удару и повышению температуры. Термическое разложение азида серебра, как и других азидов, широко освещено в работах большого числа исследователей, и материал по кинетике и механизму реакций термического разложения ряда азидов (в том числе азида серебра) обобщен Д. Янгом [35].

Азид серебра менее чувствителен к удару, чем гремучая ртуть и даже чем азид свинца (в зависимости от размеров кристаллов). Так, по данным Тэйлора и Ринкенбаха, чувствительность к удару мелкокристаллического азида серебра при грузе 500 г характеризуется высотой падения 777 мм, крупнокристаллического — 285 мм; в этих же условиях чувствительность гремучей ртути характеризуется высотой падения груза 127 мм. Вообще же литературные данные по сравнительной оценке чувствительности к удару азида серебра и азида свинца противоречивы. Это объясняется тем, что разные авторы для испытания брали различные по размерам и степени чистоты кристаллы азида серебра.

По данным Тэйлора и Ринкенбаха, чувствительность к трению (скользящему удару) азида серебра значительно ниже, чем азида свинца. По другим данным AgN_3 менее чувствителен к трению, чем азиды меди, никеля и кобальта [295].

Азид серебра обладает несколько большей бризантностью, чем гремучая ртуть (испытание проводилось по способу песочной пробы).

Инициирующая способность азида серебра, по данным Велера и Мартина [295], характеризуется следующими величинами предельных зарядов с чашечкой (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Инициирующее взрывчатое вещество	Предельные заряды г		
	для тротила	для тетрила	для пикриновой кислоты
Азид свинца	0,09	0,025	0,025
Азид серебра	0,07	0,02	0,035
Гремучая ртуть	0,36	0,29	0,31

Азид серебра в ряде стран находил применение, вытесняя в отдельных изделиях не только гремучую ртуть, но и азид свинца.

А з и д з о л о т а AuN_3 получен впервые в 1898 г. [83] при выпаривании раствора смесей хлорида золота и азида натрия. Азид золота был получен в виде оранжевых игл, очень чувствительных к механическим воздействиям.

Позднее, в 1958 г. Роджерс [208] тщательно исследовал свойства азида золота натрия, впервые также полученного Курциу- сом в 1898 г. [83] путем испарения раствора смеси золотохлористо- водородной кислоты Н (AuCli) • $4H_20$ с азидом натрия.

Роджерс получил азид золота натрия путем взаимодействия сухого азида натрия с раствором золотохлористоводородной кислоты в эфире. Цвет раствора изменялся от светло-желтого до темно-красно-коричневого, показывая этим наличие промежуточных реакций.

Азид золота натрия представляет собой оранжево-красные иглы с температурой плавления (с начинающимся разложением) при 90° С, с быстрым разложением при 117° С и со взрывом около 130° С. Продукт сильно растворим в воде, образует нестабильный водный раствор, который разлагается на свету. Растворим в спирте и ацетоне, мало растворим в сухом эфире и не растворим в хлороформе и четыреххлористом углероде. Чистый продукт оказался чрезвычайно чувствительным соединением и нестойким даже в водном растворе.

2.8. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Азиды щелочноземельных металлов

Азиды щелочноземельных металлов отличаются от азидов щелочных металлов тем, что при нагревании они разлагаются со взрывом. Все они хорошо растворяются в воде; водные растворы при выпаривании несколько разлагаются с выделением азотисто-водородной кислоты. В эфире не растворяются. Инициирующей способностью не обладают; практического применения, как ИВВ, не имеют.

Азид бериллия $Be(N_3)_2$ впервые получен при взаимодействии соли бериллия с азидом [83]. В 1954 г. азид бериллия был получен путем сублимации диметилбериллия и реакции его с сухим эфирным раствором избытка азотистоводородной кислоты при —116° С [290]. Избыток HN_3 и эфир удаляются под вакуумом.

$Be(N_3)_2$—белое кристаллическое вещество, растворимое в тетрагидрофуране, нерастворимое в эфире, легко гидролизуется водой [83, 290].

Азид бериллия при внесении в пламя слабо взрывается и не чувствителен к удару.

Азид магния $Mg(N_3)_2$ впервые пытались получить в 1898 г. [83], но полученный продукт разлагался при упаривании раствора и выделен не был.

Азид магния был получен с хорошим выходом в 1954 г. [290] из эфирного раствора избытка HN_3 и замороженного раствора эфирата магния [Л^(эфир)$_2$] в диоксане. Реакция начиналась при 0° С и заканчивалась приблизительно через 30 мин при комнатной температуре. Избыток растворителя и HN_3 удаляли перегонкой.

Азид магния — белое вещество, растворимое в воде, нерастворимое в эфире и тетрагидрофуране. Взрывается со слабым пламенем. Он очень чувствителен к наличию влаги. От воды азид магния отделяется только в виде $Mg(OH)N_3$ и не может быть перегнан в высоком вакууме при комнатной температуре.

Азид кальция $Ca(N_3)_2$ впервые был получен [83, 93] в 1898 г. путем растворения окиси кальция или карбоната кальция в разбавленной азотистоводородной кислоте с последующей концентрацией фильтрата испарением над серной кислотой или при кипячении с азидом аммония.

В 100 г воды при 10° С растворяется 38,1 г, при 15,2° С — 45,0 г, в 100 г абсолютного спирта при 16° С— 0,211 г. В абсолютном эфире не растворяется [5]. $Ca(N_3)_2$ из воды кристаллизуется в виде ромбических игл с температурой плавления 100° С (с разложением).

Очень гигроскопичен, на воздухе расплывается. При нагревании $Ca(N_3)_2$ распадается на азот и кальций. Азот выделяется при 110° С [93, 268]. При 158° С взрывается [167, 89, 127]. Теплота взрыва— 625 ккал/кг [295], теплота образования— 11,0 каал/моль [132].

К- К- Андреев в 1934 г. изучал кинетику термического распада азида кальция. Для опытов брали навески (около 0,1 г) мелких кристаллов диаметром около 0,4 мм. Опыты большей частью проводили при 80—120° С, так как уже при 110° С иногда происходили вспышки. Некоторые опыты вели и при более высокой температуре (150° С), но тогда азид кальция покрывали слоем парафина (около 0,1 г), что сильно замедляло реакцию распада. Андреев показал, что кинетика термического распада твердого азида кальция следует законам топохимических реакций. Наблюдается индукционный период, по-видимому, обусловленный уничтожением образующихся зародышей реакции примесями.

Продукты реакции при более низких температурах состоят из гидразида кальция, который при более высоких температурах при медленном нагревании переходит в нитрид, а при быстром нагревании экзотермически превращается в нитрид и металл. При вспышке азида, кроме нитрида, образуется свободный металл. Вспышка в вакууме наблюдается, начиная со 110° С, на воздухе — начиная со 142° С. Между логарифмами задержки вспышки и обратными абсолютными температурами существует линейное соотношение, которое дает критический инкремент, равный 15 000 кал.

После Андреева исследованием термического разложения азида кальция занимался Марке [18], который подтвердил результаты, полученные Андреевым. Марке определил энергию активации приблизительно в 18—19 ккал в интервале температур 80—100° С. Энергия активации, подсчитанная для образования зародышей, составляет приблизительно 17 ккал. -

Азид кальция чувствителен к удару [295, 142], при растирании небольшого количества $Ca(N_3)_2$ в ступке воспламеняется. Скорость детонации 770 м/с [61].

Хайд [142] утверждает, что по взрывным свойствам $Ca(N_3)_2$ наиболее мощный из азидов щелочноземельных металлов.

Азид кальция, так же как азиды бария и натрия, рекомендован в качестве газообразующего агента при изготовлении пористых резин [261].

Дресслер и Броунс в 1933 г. [100] получили из насыщенного раствора $Ca(N_3)_2$ в гидразингидрате с последующим испарением над серной кислотой (при нормальных условиях или обработкой абсолютным спиртом) моногидразинат азида кальция $Ca(N_3)_2 \cdot N_2H_4$—белый пушистый порошок. Температура плавления с разложением 120° С (при этом теряет гидразин). Температура кипения с мгновенным взрывом 308° С. Хорошо растворим в воде. Взрывчатые свойства не известны.

А з и д с т р о н ц и я $Sr(N_3)_2$, впервые был получен в 1898 г. [83, 99] при действии азотистоводородной кислоты на окись, гидрат окиси или карбонат стронция. $Sr(N_3)_2$ гигроскопичен. Растворяется в воде (45,83 г на 100 г воды при 16° С). В 100 г абсолютного спирта растворяется 0,095 г $Sr(N_3)_2$; в абсолютном эфире не растворяется [83]. Раствор $Sr(N_3)_2$ в воде имеет щелочную реакцию.

Меггс [184] исследовал термическое разложение кристаллов азида стронция при 99—124° С, во всех случаях наблюдался заметный период индукции, за которым следовало ускорение реакции. Энергия активации была равна в среднем 20,2 ккал/моль, что, примерно, соответствует значениям, найденным для азидов кальция и бария.

Было также исследовано влияние излучения радия на скорость реакции. Для этого на поверхность азида стронция помещали стеклянный капилляр с радием, который в таком положении находился как во время эвакуации прибора, так и в течение самой реакции. Опыты показали, что во время термического распада азида стронция при действии радия период индукции уменьшается. Энергия активации равна 19,9 ккал/моль. Таким образом, энергия активации процесса при ускорении реакции не изменялась от радиации. Этот результат отличается от полученного Гарнером и Муном в опытах с азидом бария (см. ниже).

Ультрафиолетовый свет также ускоряет распад азида стронция; его действие аналогично действию лучей радия. Азид стронция при ударе не взрывается. При нагревании на металлической пластинке взрывается. При долгом нагревании в капилляре при 140—150° С разлагается с выделением азота и металлического стронция. Взрывается при 194—196° С. Теплота взрыва 295 ккал/кг, теплота образования— 1,72 ккал/моль [132]. Температура вспышки при 5-секундной задержке для навески 0,02 г равна 169° С [132]. При ударе 2 кг падающего груза прессованный образец $Sr(N_3)_2$ (0,01—0,05 г) воспламеняется, но не детонирует. Последующие исследования [211] показали, что $Sr(N_3)_2$ при контакте с пламенем ведет себя аналогично $Ca(N_3)_2$, нй воспламеняется труднее, чем $Ca(N_3)_2$ и горит медленнее.

Азид стронция в 1949 г. предложили [280] применять в смеси с азидом бария как катод для электроразрядных трубок. Однако позднее было установлено, что чрезвычайная чувствительность азида стронция к гидролизу и взаимодействие его с $C0_2$ с образованием $SrC0_3$ не дает преимуществ перед $Ba(N_3)_2$ для использования $Sr(N_3)_2$ в вакуумных трубках.

А з и д   б а р и я $Ba(N_3)_2$ получается при взаимодействии водных растворов азотистоводородной кислоты с гидратом окиси бария [82] или при взаимодействии гидрата окиси бария с водным раствором гидразингидрата с последующим прибавлением этилнитрита [111]. Чистый азид бария с выходом 80% рекомендуется получать при обменном разложении азида калия с перхлоратом бария [157, 111]. Азид бария можно кристаллизовать из воды с последующим высушиванием на воздухе или над серной кислотой. При 0° С в 100 г воды растворяется 12,5 г, при 10,5° С — 16,2 г, при 15° С— 16,7 г и при 17,3° С— 17 г азида бария. В 100 г абсолютного спирта при 16° С растворяется 0,072 г азида бария; в сухом эфире он не растворяется [83, 92].

Водный раствор азида бария сохраняется длительное время без изменений. При перегонке водного раствора азида бария в дистиллате отсутствует азотистоводородная кислота; раствор реагирует слабо щелочным образом.

Азид бария очень мало гигроскопичен; за первые 8 дней хранения на воздухе прибавляет в массе 0,2%. При продолжительном нагревании в капилляре при 180° С азид бария разлагается на азот и металлический барий, при 217—221° С разложение идет со вспышкой [167]. Плотность азида бария 2,936 =t 0,025, температура плавления 150°С [89], температура воспламенения 190—200^e С [142], теплота образования 5,32 ккал/моль [132].

При 0° С в 100 г воды растворяется 12,5 г, при 10,5° С — 16,2 г, при 15° С — 16,7 г и при 17,3° С — 17 г азида бария. В 100 г абсолютного спирта при 16° С растворяется 0,072 г азида бария; в сухом эфире он не растворяется [83, 92].

По своим взрывчатым свойствам азид бария значительно отличается от других азидов щелочноземельных металлов: он взрывается при нагревании и ударе.

Фичеруль и Ковач [111] показали, что азид бария при падении груза 2 кг с высоты 100 см дает 14% взрывов; чувствителен к трению. Вода флегматизируеr $Ba(N_3)_2$, *поэтому транспортировать* его лучше всего во влажном состоянии (не более 10% воды). По данным Гюнтера и его сотрудников [141], азид бария намного чувствительнее к удару, чем ТЭН, и чувствительнее, чем пикриновая кислота.

Такая чувствительность мало понятна, если принять во внимание незначительную молекулярную теплоту образования азида бария (5,32 ккал/моль) и считать, что при взрыве он распадается на металлический барий и азот. Возникает вопрос, не происходит ли при взрыве другая первичная реакция распада, которая и обусловливает появление подобных взрывчатых свойств и, наконец, не существует ли быстро идущая вторичная экзотермическая реакция между продуктами первичного распада. Это было тщательно исследовано Понтером, Андреевым и Ринг- бомом [11а].

Еще Велер и Мартин указывали на возможность образования нитрида бария при распаде азида бария (для объяснения его большой чувствительности). Если допустить это, то реакция распада азида бария будет сопровождаться значительным выделением тепла: $3Ba(N_3)_2 \rightarrow Ba_3N_2 + 8N_2 + 131{,}0$ ккал, что может служить объяснением его взрывчатых свойств. Гюнтер и его сотрудники, изучавшие процесс термического распада азида бария, показали, что его взрывчатые свойства, в частности, повышенная чувствительность, определяются тепловым эффектом образования нитрида бария. Это образование нитрида происходит в результате вторичной реакции между первично образовавшимися при термическом распаде зародышами бария и еще не разложившимся азидом:

$$Ba + 2Ba(N_3)_a\ Ba_3N_2 + 5N_2 + 117{,}3 \text{ ккал.}$$

То обстоятельство, что полная возможная теплота взрыва выделяется только при условии прохождения двух реакций, обусловливает своеобразные взрывчатые свойства азида бария.

В 1933 г. Гарвей [147а] изучил термический распад безводного азида бария при температуре 110—130° С. Он указывает, что если взять кристалл в период ускорения его распада и рассматривать его под микроскопом, то можно увидеть центры разложения с частичками металлического бария как на поверхности кристалла, так и внутри его. Число центров в единице объема больше на поверхности кристалла, чем внутри его. С течением времени число и размеры центров увеличиваются. Попытки сосчитать их и определить скорость их образования оказались неудачными вследствие изменчивости процесса при одних и тех же условиях. Кристаллическая масса, в которой расположены центры, не изменяет цвета при нагревании, так что, по-видимому, протекающий здесь химический процесс выражается только в образовании этих центров.

Гюнтер, Лепинь и Андреев [11] подвергли азид бария действию очень мягких лучей Рентгена; при этом больше половины азида непосредственно перешло в нитрид. Этот факт может быть сопоставлен с чувствительностью азида бария к удару.

Эблер [101] облучал азид бария лучами радия в течение 4 недель, при этом ни его масса, ни содержание в нем азота не изменились. По

мнению Эблера, самый простой способ получения бария в свободном виде — это разложение в вакууме его азида.

В 1933 г. Гарнер и Мун [120] также изучали влияние лучей радия на разложение безводного азида бария. Как показали еще опыты Гарвея, при нагревании азида бария после длительного периода активации реакция ускорялась. При облучении радием ускорение разложения становилось более заметным.

Джекобе и Томпкинс [165] при исследовании ионной проводимости твердых металлических азидов установили, что все эти

азиды подчиняются уравнению^ К = lg A — (у§оз~ в ко"
тором для азида бария lg A =—5,99 и ^ = 11,6 ккал/моль при температуре от 12 до 107° С.

Азид бария находит применение в производстве флюоресцентных ламп и радиоламп [111]. Его можно использовать при производстве пористых каучуков [261]. Хорошим флегматиза- тором Ba $(N_3)_2$ является желатина, машинное масло или поли- этиленгликольлаурат.

Азиды подгруппы цинка

А з и д ц и н к а $Zn(N_3)_2$ впервые получен путем действия закиси азота на амид цинка при 150—250° С и описан в 1892 г. [292]. Позднее азид цинка был получен [295] при взаимодействии эфирного раствора азотистоводородной кислоты и карбоната цинка:

$$ZnC0_3 + 2HN_3\ Zn(N_3)_2 + H_20 + C0_2.$$

Азид цинка — белый кристаллический порошок, содержащий кристаллизационную воду. После длительной сушки может быть получен без кристаллизационной воды. Zn $(N_3)_2$ гидролизуется водой с выделением азотистоводородной кислоты и образованием основного азида

$$Zn(N_3)_2 + H_20\ HN_3 + Zn(OH)\ N_3.$$

Температура вспышки азида цинка при 5-секундной задержке 289° С. Теплота образования — 50,8 ккал/моль [224], теплота взрыва — 360 кал/'г [295]. При воспламенении азид цинка вспыхивает. При ударе грузом детонирует. По своим взрывным свойствам азид цинка приближается к свойствам азидов щелочных металлов.

О с н о в н о й а з и д ц и н к а $Zn(OH)N_3$, впервые был получен Курциусом и Риссомом [83] при взаимодействии свежеосажденного гидрата окиси цинка с азотистоводородной кислотой. Он представляет собой белый, плохо растворимый в воде кристаллический порошок. При кипячении с водой гидролизуется с выделением азотистоводородной кислоты. Температура вспышки 290° С.

Комплексные соединения азида цинка описаны в литературе как несколько их соединений — диамминцинказид $[Zn\ (NH_2)_2]\ (N_3)_2$, дипиридинцинказид $[Zn\ (C_5H_5N)_2\ ](N_3)_2$ и диэтилендиамминцинказид $Zn\ [C_2H_4(NH_3)_2\ ](N_3)_2$. Первые два соединения получены при растворении цинка в спиртовом растворе азотистоводородной кислоты с последующим добавлением избытка сухого аммиака или пиридина или диэтилендиамина [16, 254]. Все указанные продукты — белые кристаллические вещества, нерастворимые в воде и разлагающиеся со взрывом при нагревании. При попадании на горячую плитку дают вспышку и резкий звуковой эффект.

А з и д к а д м и я $Cd(N_3)_2$ впервые был получен Курциу- сом и Риссомом [83] при действии водного раствора (16—17%) азотистоводородной кислоты на углекислый кадмий:

$$CdC0_3 + 2HN_3\ Cd(N_3)_2 + H_20 + C0_2.$$

Позднее $Cd(N_3)_2$ был получен путем электролиза раствора азида аммония в жидком аммиаке с применением кадмиевого анода [65] и из смеси растворов нитрата кадмия и азида натрия путем испарения на холоде в вакуум-эксикаторе над серной кислотой [45]. Обычный метод получения состоит в действии азотистоводородной кислоты на окись кадмия или карбонат кадмия, а также в обменном разложении растворимых солей кадмия и азида натрия или в обменном разложении азида бария и сульфата кадмия.

Азид кадмия растворим в воде, плотность 3,24 при 20° С [45], температура плавления 291°С [298], теплота взрывчатого разложения 558—625 кал/г [295, 298], температура вспышки 360° С (по Велеру и Мартину 296° С).

При исследовании действия облучения и ядерных частиц на кристаллы азида кадмия не наблюдалось воспламенения или детонации при действии медленных нейтронов, продуктов деления, а-частиц и у-излучений [62]. Облучение азида кадмия нейтронами не влияет на его скорость детонации, равную 4200 м/с [62].

По Бауму азид кадмия более чувствителен к удару, чем азид свинца, по Велеру и Мартину [298], азид кадмия менее чувствителен, чем азид свинца, и более чувствителен, чем азид серебра. Его инициирующая способность определяется следующими величинами предельного заряда: по тротилу 0,04 г, по тетрилу 0,01, по пикриновой кислоте 0,02 [298].

При взаимодействии азида кадмия с концентрированным раствором аммиака с последующим осаждением ацетоном образуется комплексное соединение диамин-кадмоазид $[Cd(NH_3)_2X\ X(N_3)_2$. В холодной и нагретой воде оно растворяется с разложением, разлагается кислотами, при нагревании взрывается, с пиридином в водном растворе образуется окрашенное соединение дипиридин-кадмоазид $[Cd(C_6H_5N_2)](N_3)_2$. При нагревании раствор этого соединения разлагается с выделением пиридина [254].

А з и д д в у х в а л е н т н о й р т у т и $Hg(N_3)_2$ впервые пытались получить Бертло и Вьель [49], но неудачно, так как произошел взрыв, при котором был ранен их сотрудник.

А. А. Солонина получал азид ртути (окиси) двумя способами:

1) взаимодействием свежеосажденной окиси ртути и азотистоводородной кислоты

$$HgO \text{ -f } 2HN_3 \text{ -v } Hg(N_3)_2 + H_20;$$

2) -взаимодействием растворов сулемы и азида натрия

$$HgCl_2 \text{ -f } 2NaN_3 \text{ -»- } Hg(N_3)_2 + 2NaCl.$$

Аналогичные методы получения $Hg(N_3)_2$ приведены в более поздних работах [293, 296, 249]. Азид ртути получается в виде бесцветных (или лимонно-желтых) кристаллов, плохо растворяющихся в холодной воде (при 20° С в 100 г раствора содержится 0,527 г $Hg(N_3)_2$ [192, 17]) и легко в горячей.

. Майльсом [192, 17] показал, что азид окисной ртути может существовать в двух модификациях, одна из которых «-модификация может быть приготовлена взаимодействием насыщенного раствора сулемы с эквивалентным количеством азида натрия в растворе, слегка подкисленным азотистоводородной кислотой. Кристаллы медленно появляются в виде тонких правильно развитых призмочек длиной 2—4 мм.

При получении азида окисной ртути перегонкой азотистоводородной кислоты в водную суспензию окиси ртути получается

много переплетающихся игольчатых кристаллов, образующихся при охлаждении раствора и часто детонирующих во время кристаллизации или при перемешивании.

Как указывает Майльс, при осторожной работе удалось выделить и просушить некоторое количество кристаллов. Сухое вещество было весьма чувствительно к трению (чувствительнее ^-модификации азида свинца) и иногда спонтанно детонировало во время сушки. Микроскопическое и оптическое исследования обнаружили в нем присутствие смеси а- и ^-модификации азида окисной ртути.

Диффузионный метод дает такой же результат. Смесь кристаллов обоих видов всегда обнаруживается, когда а-модификация азида перекристаллизовывается из воды или из ацетона.

Всегда, когда присутствовали кристаллы ^-модификации, вещество было чувствительно к прикосновению и предрасположено к спонтанному взрыву.

|3-модификация нестабильна и переходит в «-модификацию.

Температура вспышки а-модификации азида двухвалентной ртути, по данным А. А. Солонины, 220—230° С (6-секундная задержка).

Гич [168] при исследовании влияния нагрева на свойства ряда веществ указывает, что азид окисной ртути очень чувствителен к трению. При температуре 212° С он начинает выделять газ и при 215° С кипит, взрывается при 300° С, но часто и при более низкой температуре.

Чувствительность к удару азида окисной ртути больше, чем гремучей ртути.

Некоторые авторы [296] утверждают, что повышенная чувствительность к удару $Hg(N_3)_2$ зависит от размера кристаллов. Гич [168] отмечает особо повышенную чувствительность к механическому воздействию $Hg(N_3)_2$, получаемого по реакции обменного разложения из нитрата ртути и азида натрия. Необходимо учитывать, что во всех случаях присутствие в азиде ртути Р-моди- фикации резко повышает ее чувствительность к механическому воздействию. Некоторые рассматривают получение $Hg\ (N_8)_2$ как одну из весьма опасных операций.

При хранении под водой $Hg(N_3)_2$ остается неизменным [293], но при действии солнечного света или при нагревании желтый раствор $Hg(N_3)_3$ изменяет цвет последовательно на оранжевый, коричневый, черный и, наконец, серый (ртуть).

Для воспламенения азида ртути при действии фотовспышки на расстоянии 6 см требуется 300 Вт/с электронной энергии [52]. При внесении по каплям концентрированного раствора аммиака к раствору Hg (N3)2 в горячей воде образуется желтоватый осадок, который после фильтрации и сушки получается в виде желтых кристаллов, нерастворимых в воде и этиловом спирте, сильно взрывающихся при нагревании и ударе. Это вещество получило название «основной аммонийный азид ртути» Hg_2NN_3 [254].

Азид одновалентной ртути HgN_3 впервые был получен в 1891 г. Курциусом [82] при взаимодействии растворов азида натрия и азотнокислой закиси ртути и в 1894 г. Бертло и Вьелом [49] обменным разложением азида аммония и азотнокислой ртути (содержал значительное количество примесей).

А. А. Солонина [32] получал азид одновалентной ртути приливанием двухнормального раствора азотнокислой закиси ртути к 2%-ному раствору азида натрия, подкисленному несколькими каплями азотной кислоты.

Соль получается в виде иголок белого цвета. Азид одновалентной ртути плохо растворяется в воде. По данным Солонины, в 1 л воды растворяется 0,2501 г азида ртути.

Велер и Крупко [296] показали, что под воздействием прямых солнечных лучей азид одновалентной ртути, постепенно изменяя цвет, выделяет азот и металлическую ртуть:

$$2HgN_3 \rightarrow 2Hg + 3N_2.$$

Гич [168], исследуя действие нагревания на азиды, нашел, что азид закисной ртути при нормальном давлении начинает желтеть около 220° С и возгоняется; с повышением температуры он краснеет, темнеет и становится совсем черным, плавления при этом не замечается. При 215° С плавится с разложением и выделением газа, количество которого быстро увеличивается, пока не последует взрыв примерно при 270° С.

При разложении на холодных частях прибора появляются капельки металлической ртути. HgN_3 очень токсичен.

Азид одновалентной ртути разлагается без взрыва около С, теплота взрывчатого разложения 64,4 ккал/моль [295], теплота образования 77,33 ккал/моль [260], температура вспышки 295° С (6-секундная задержка) [32]. Чувствительность к удару, по данным Солонины (копер Велера, груз 600 г), характеризуется следующими высотами (в мм):

HgN,	240
Hg (N:i),	65
AgN_3	310—315
Гремучая ртуть	80—90

Инициирующая способность (по Велеру и Мартину) [295] характеризуется следующими величинами предельного заряда: по тротилу 0,145 г, по тетрилу 0,045 г, по пикриновой кислоте 0,075 г.

Несмотря на ряд недостатков HgN_3, он был предложен рядом авторов для снаряжения отдельных средств инициирования.

2.9. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В литературе имеются данные об азидах далеко не всех элементов III группы.

В первую очередь рассмотрим азиды бора и алюминия, затем азиды элементов подгруппы галлия — азиды галлия и таллия. Об азиде индия нами не найдено каких-либо литературных сведений.

Из элементов подгруппы Sc имеются лишь сведения о попытках получения азидов лантана и из лантанидов—церия.

А з и д б о р а $B(N_3)_3$ получен в 1954 г. [290] при введении диборана в замороженный раствор избытка азотистоводородной кислоты при —20° С и последующем оттаивании при комнатной температуре. Осадок был выделен путем перегонки при —45 ■*-65° С в течение 4,5 ч:

$$B_2H_6 + 6HN_3 \rightarrow 2B(N_3)_3 + 6H_2.$$

Азид бора получается в виде белых кристаллов, растворимых в тетрагидрофуране, нерастворимых в эфире. Чрезвычайно чувствителен к механическим воздействиям, но может быть стабилизирован в виде боразида натрия $NaB(N_3)_4$, получаемого путем взаимодействия эфирных растворов избытка $B(N_3)_3$ и NaN_3.

Раствор боразида лития $LiB(N_3)_4$ в эфире образуется с выходом 90%. Он получается при взаимодействии азотистоводородной

кислоты, растворенной в эфире, и замороженного $LiBH_4$ в эфире с последующим испарением и сушкой реакционной смеси. Белый твердый осадок $LiB(N_3)_4$ очень чувствителен к удару и трению. Он растворим в эфире и легко гидролизуется.

А з и д   а л ю м и н и я. $Al(N_3)_3$ получен при приливании раствора азотистоводородной кислоты (взятой в избытке) к сильно охлажденному (до замерзания) раствору в эфире гидрида алюминия и последующем оттаивании [289, 61]:

$$AlH_3 + 3HN_3 \longrightarrow Al(N_3)_3 + 3H_2.$$

Азид алюминия — кристаллическое вещество белого цвета, чувствительное к удару и нагреванию (потрескивает) [289]. Он нерастворим в этиловом эфире и бензоле, растворим в тетрагидрофуране.

Раствор $Al(N_3)_3$ в тетрагидрофуране получается путем взаимодействия хлористого алюминия с азидом натрия в бензоле с последующим экстрагированием $Al(N_3)_3$ тетрагидрофураном.

А з и д   г а л л и я $Ga(N_3)_3$ получен в 1954 г. [290] при смешении эфирного раствора избытка азотистоводородной кислоты с замороженным эфирным раствором гидрата галлия с последующим таянием смеси при комнатной температуре. Избыток HN_3 и эфира отгоняют при —25° С и дальше нагревают в вакуум-' сушильном шкафу.

Азид галлия получается в виде бесцветных кристаллов, растворимых в тетрагидрофуране. Взрывчатые свойства не описаны.

А з и д   т а л л и я. В отличие от других элементов подгруппы для азида таллия наиболее устойчивым является одновалентное состояние. Например, тригалогениды таллия являются неустойчивыми соединениями. Так, соединение, получаемое при добавлении йода к йодиду одновалентного таллия TlJ, является не йоди- дом трехвалентного таллия TlJ_3, а трийодидом одновалентного таллия ТШ3 или $TlJTlJ_3$ (двойная соль). $TlCl_3$ при 40° С теряет хлор и при более высокой температуре образует монохлорид TlCl [16].

Для таллия наиболее устойчиво состояние однозарядного иона. В водных растворах ион одновалентного таллия значительно устойчивее, чем ион трехвалентного таллия.

Бесцветный ион Tl^+ имеет радиус 1,44 А, сравнимый с ради-* усами K^+, Rb^+ (1,33, 1,48), так что его химические свойства напоминают свойства щелочных металлов.

Окись и гидроокись таллия легко растворяются в воде, образуя щелочной раствор, однако ТЮН более слабое основание, чем КОН. Многие соли одновалентного таллия менее растворимы в воде, чем соответствующие соли щелочных металлов, но они подобны им и часто кристаллизуются с ними изоморфно. Растворы солей одновалентного таллия весьма ядовиты, и следы их вызывают выпадение волос [16], что следует иметь в виду при ознакомлении с азидом таллия и при работе с ним.

Азид таллия TlN_3 впервые был получен в 1896 г. [96] взаимодействием водных растворов сульфата таллия и азида калия (концентрированный раствор) в присутствии небольших количеств азотистоводородной кислоты. В 1898 г. аналогичным путем азид одновалентного таллия был получен Курциусом и Риссомом [83].

Позднее были предложены пути получения TlN_3 из нитрата или хлорида таллия и азидов натрия или калия [74]. Азид таллия может получаться в виде различных кристаллических форм (в зависимости от метода его получения). При кристаллизации из горячего водного

раствора он выделяется в виде светло-желтых орторомбических игл. TlN_3 хорошо растворим в горячей воде, в холодной воде растворим плохо. Относится к числу высоко токсичных веществ.

Температура плавления азида таллия 334° С [96, 168]. Электропроводность TlN_3 равна 5,9-1(Г⁵МОм при 275° С [134].

Поданным Гича [168], азид таллия не изменяется при нагревании до 330° С, а когда он начинает плавиться, то получается бесцветная жидкость, которая начинает возгоняться при 340° С Выделение азота начинается с 370° С, по мере повышения температуры скорость разложения увеличивается и при 430° С происходит взрыв.

Под воздействием света азид таллия подвергается фотолизу, образуя металлический таллий [134]. Азид таллия изоморфен с азидом калия и рубидия [134].

Энергия активации термического разложения при температуре ниже 228 ± 8° С равна 43 ± 2,5 ккал/моль и выше 228 ± 8° С равна 21,6 ± 2 ккал/моль. Иоффе показал [167], что азид таллия при нагревании в вакууме разлагается незначительно. Вообще его данные отличаются от данных Гича [168]. По Иоффе, при нагревании в электрической печи TlN_3 при 420° С расплавляется и становится бесцветной жидкостью, при 490° С быстро разлагается, а при давлении азота 17 кгс/см^2 часть азида воспламеняется с зеленоватым пламенем через 2 с. При 500° С время до вспышки менее 1 с, а при 530° С взрыв происходит мгновенно, теплота взрыва 55,6 ккал/моль [298], теплота образования — 55,43 ккал/моль [132, 134]. Чувствительность к удару приблизительно такая же, как азидов щелочных металлов. Инициирующая способность характеризуется предельными зарядами: по тетрилу 0,07 г, по тротилу 0,335 г [298].

Азид одно- и трехвалентного таллия $TlN_3Tl(N_3)_3$ — соль, которая впервые была получена в 1896 г. при растворении гидроокиси таллия в 1,6%-ном [растворе HN_3 при 0° С с последующим концентрированием раствора в вакуум- эксикаторе [96]. Соль состава $TlN_3Tl(N_3)_3$ нерастворима в воде. Предположение, что это двойная соль,'было* подтверждено при ее обработке горячей водой. Содержание таллия* определено анализом [96].

Соль — кристаллическое вещество желтого цвета, взрывается при нагревании, ударе и легком трении.

Азид лантана $La(N_3)_3$. В 1900 г. была получена основная соль азидогидроксилантана $LaOH(N_3)_2 \cdot 1,5H_2O$ при кипячении растворов нитрата лантана и азида натрия. При испарении смеси растворов в вакууме (или при обработке смеси спиртом или эфиром) получена белая масса [86].

В литературе не найдено каких-либо данных по изучению свойств продукта и о попытках получения азида лантана.

Азид церия $Ce(N_3)_3$ впервые безрезультатно пытались синтезировать Курциус и Дарапский [86] кипячением смеси нитрата церия и азида натрия. При растворении свежеосажденной гидроокиси церия в азотистоводородной кислоте и испарении раствора [86] был получен желтый осадок гидроксидиазида церия $Ce(OH)(N_3)_2$. Каких-либо сведений о взрывчатых свойствах его в литературе не найдено.

2.10. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Из числа азидов элементов IV группы в литературе имеются очень скудные сведения об азиде кремния и олова, зато имеется богатая литература по азиду свинца. С основными сведениями по азиду свинца мы уже ознакомились.

Азид кремния $Si(N_3)_4$ получен при взаимодействии четыреххлористого кремния $SiCl_4$ с азидом натрия в сухом бензоле в присутствии эфирного раствора алюмогидрида лития $LiAlH_4$. Раствор нагревался с обратным холодильником на водяной бане 20—30 ч, декантировался и бензол отгонялся в высоком вакууме при 0° С [290].

$Si(N_3)_4$ — белое кристаллическое вещество, растворимое в бензоле и эфире; гигроскопично и очень чувствительно к механическим воздействиям.

Попытки получить азид кремния при взаимодействии SiH_4 с HN_3 успеха не имели.

Азид олова $Sn(N_3)_2$ впервые был получен в 1898 г. [83] при взаимодействии оловянной фольги с 17%-ным раствором азотистоводородной кислоты. Вследствие сильной загрязненности продукта реакции, он оказался невзрывчатым веществом.

Попытки получить азид четырехвалентного олова также не имели успеха [45]. При взаимодействии раствора $SnCl_4$ в тетрагидрофуране с избытком NaN_3 была получена комплексная соль $Na_2Sn(N_3)_6$, нерастворимая в эфире и бензоле и гидролизующаяся влагой воздуха. Тетрагидрофурановый раствор гексаазидостан- ната натрия взрывается при кипячении на открытом пламени, но не чувствителен к удару.

2.11. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Фосфонитрилазид $[PN(N_3)_2]_3$ получен при взаимодействии фосфонитрилхлорида $(PNCl_2)_3$ с азидом натрия в ацетонном растворе. Образуется фосфонитрилазид в виде бесцветного масла, нерастворимого в воде, растворимого в органических растворителях. Фосфонитрилазид разлагается концентрированной азотной кислотой; устойчив в щелочах. Легко взрывается при трении и ударе [138]. Работ по полимеризации продукта с образованием эластичной массы не найдено.

Азид мышьяка AsN_3 пытались получить взаимодействием азида натрия с бромистым мышьяком [281], но вместо азида мышьяка был получен комплекс $Na_3[AsBr_3(N_3)_3]$ в метиловом спирте.

Азид сурьмы $Sb(N_3)_3$ впервые получен в 1919 г. [65] при электролизе раствора азида аммония в жидком аммиаке с сурьмяным анодом при температуре — 67° С. Изолировать и исследовать свойства азида сурьмы не удалось.

При пропускании электрического разряда через смесь азота и пары сурьмы образуется нитрид сурьмы SbN, который при нагревании разлагается со слабым взрывом. Он чрезвычайно чувствителен к влаге и разлагается при нагревании до 500° С [115].

Азид висмута $Bi(N_3)_3$ безрезультатно пытались получить [281] при взаимодействии йодистого висмута с эквимолекулярным количеством азида натрия. Полагают, что образующийся при реакции йодистый азид висмута $BiJ(N_3)_3$ немедленно гидролизуется.

2.12. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Из азидов элементов VI группы в литературе имеются только сведения о попытках получения азида хрома.

Азид хрома $Cr(N_3)_3$. Начиная с 1898 г. был сделан ряд попыток получить азид хрома [83, 86, 207], но выделить $Cr(N_3)_3$ не удалось. Только в 1922 г. удалось получить азид хрома путем взаимодействия нитрата хрома в абсолютном спирте с избытком азида

натрия с последующим упариванием реакционной массы в вакууме над сухим едким калием [208]. Азид хрома был получен в виде темно-зеленых кристаллов, растворимых в воде. В водном растворе азид хрома медленно гидролизуется, при этом образуются комплексы хрома зеленого цвета. При нагревании до кипения из водных растворов выделяются смеси основных солей, состав которых зависит от длительности нагрева и концентрации раствора. Так были получены гидроксилазид хрома $Cr(N_3)_2OH$ и дигидрооксиазид $Cr(N_3)(OH)_2$. Взрывчатые свойства основных азидов хрома не изучены; было показано, что гидрооксиазид хрома менее чувствителен к удару, чем нормальный азид хрома.

При попытке получить азид хрома из раствора $Cr(N0_3)_3$ и NaN_3 в случае введения в реакцию более 3 молекул пиридина был получен зеленовато-фиолетовый осадок. После промывки его водой, спиртом и ацетоном был получен триазидхромпиридин $Cr(N_5)_53C_5H_6N$, который нерастворим в большинстве органических растворителей, но плохо растворим в пиридине и глицерине. Высушенное в вакууме вещество взрывалось при нагревании [207].

2.13. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Из азидов элементов VII группы известны азиды марганца, фтора, хлора, брома и йода.

Азид марганца $Mn(N_3)_2$ впервые был получен в 1914 г. [300] путем взаимодействия карбоната марганца с азотистоводородной кислотой. Более ранние попытки [83] получить азид марганца путем растворения марганца в азотистоводородной кислоте привели к получению основного азида марганца Мп (ОН) N_3. При взбалтывании эфирного раствора HN_3 с аморфной основной солью получается азид марганца.

В литературе имеются более поздние указания (1934 г.) на получение $Mn(N_3)_2$ при взаимодействии марганца с HN_3 [119].

$Mn(N_3)_2$ — белый гигроскопичный порошок, легко гидролизующийся. Температура вспышки при 5-секундной задержке 203° С [295]. Теплота образования — 92,2 ккал/моль [298], *теплота взрывчатого разложения* 676 *кал/г* [299]. По чувствительности и бризантности превосходит азид цинка, но значительно уступает азиду никеля и кобальта.

Азид фтора FN_3 впервые был получен в 1942 г. [143] взаимодействием азотистоводородной кислоты со фтором в токе азота. Это зеленовато-желтый газ с температурой кипения — 82° С и температурой плавления— 154° С. Жидкий азид фтора очень чувствителен к удару и свету; при испарении обычно взрывается. При разложении азида фтора происходит разрыв связи $FN—N_2$ и образуется фтористый аналог азометана — дифтор- диазин (в виде цис- и трансизомеров)

$$2FN_3\ 2FN\ \text{-f}\ 2N_2\ FN = NF + 2N_3.$$

Попытки определить структуру азида фтора путем электронографических исследований были безуспешными.

Азид хлора $C1N_3$ был получен в 1908 г. Рашигом [216а] при действии уксусной или борной кислоты на эквимолекулярные количества азида натрия и хлорноватистокислого натрия в водном растворе $NaN_3 + 2CH_3COOH + NaOCl\ C1N_3 + H_20 + + 2CH_3COONa$. Рашиг обратил внимание на исключительную чувствительность азида хлора к различным внешним воздействиям.

В 1943 г. была опубликована работа [123], посвященная изучению этого интересного соединения. Авторы указывают, что при работе с ним в целях безопасности сотрудники пользовались нагрудными пластинами из листового железа и специальными масками с прямоугольным окошечком (18x8 см) из небьющегося

стекла. Во время исследований произошло много взрывов, но среди сотрудников пострадавших не было.

Авторы готовили азид хлора или путем пропускания газообразного хлора в эфирную взвесь азида серебра (при обычной температуре) Cl_2 -(- AgNg —» AgCl -(-ClN_3, или по способу Рашига [216а].

Азид хлора — бесцветный газ при нормальных условиях. Его можно ожижать в жидкость желто-оранжевого цвета, которая затвердевает около —100° С, превращаясь в взрывчатое желтое твердое вещество. Азид хлора кипит около —15° С, в жидком состоянии слабо проводит электрический ток.

Азид хлора плохо растворяется в воде и хорошо в бутане, пентане, бензоле, метиловом и этиловом спиртах, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде и сероуглероде.

Азид хлора относится к числу весьма токсичных веществ, вызывающих поражение кожи и слизистых оболочек. Кроме того, он является исключительно опасным ВВ, так как моментально взрывается при контакте с пламенем, на солнечном свету, а иногда и самопроизвольно.

Когда азид хлора насыщен азотом и имеется избыток аммиака, протекает следующая реакция:

$$8ClN_3 + 8NH_3 — N_a + 3NH_4Cl + 3NH_4N_3.$$

Эта реакция протекает количественно; на ней основан один из способов анализа азида хлора.

Газообразный азид хлора энергично взаимодействует с металлическим натрием, а также с магнием и цинком. Реакция взаимодействия с металлами спокойнее протекает в таких безводных растворителях, как эфир и четыреххлористый углерод с образованием при этом соответствующих азидов и хлоридов.

Фрирсон и Броун [123] изучили взаимодействие между азидом хлора и азидом серебра и показали, что при этом образуется хлорид азида серебра N_3AgCl.

Хлорид азида серебра 21 — твердое вещество интенсивно-голубого цвета. Продукт устойчив при температуре ;ниже —30° С, при более высокой температуре разлагается на хлорид серебра и азот.

Азид брома BrN_3. Спенсер [244], пытаясь получить азот в виде группы N_3 или $(N_3)_2$, исследовал действие брома на азид натрия и серебра. В первых опытах азот с парами брома пропускали над азидом натрия. Цвет газа значительно бледнел, и газ имел отвратительный запах азотистоводородной кислоты

21 Для подтверждения правильности предположения о возможности существования при соответствующих условиях двух- или трехвалентного серебра Фрирсон и др. ссылаются на промежуточное положение серебра между медью и золотом в периодической системе и на работы других исследователей.

и брома. С водой получали раствор, в котором (по качественным реакциям) находилась азотистоводородная и бромноватистая кислоты. При хранении водного раствора медленно выделяется азот. При предварительных попытках выделить из газообразной смеси охлаждением какое-нибудь соединение происходили сильные взрывы. Разбавленная газообразная смесь сама очень чувствительна к удару и нагреванию; ее взрыв сопровождается образованием голубого пламени.

При анализе продуктов реакции было установлено наличие в них азида брома BrN_3 с примесью бромистого азота NBr_3.

В дальнейшем Спенсеру при помощи охлаждающей смеси удалось заморозить продукт реакции между азидом натрия и бромом и, пропуская над его поверхностью азот при повышенной температуре, выделить различные фракции. Фракция, затвердевающая при —45° С, являлась чистым азидом брома.

Если азид натрия или азид серебра обрабатывать бромом в растворе эфира, бензола или лигроина, то образуется азид брома, но выделить его из раствора невозможно вследствие большой растворимости и летучести. Кроме того, в присутствии воды происходит гидролиз азида брома. В твердом, жидком и газообразном состояниях азид брома весьма чувствителен к удару. В жидком состоянии он взрывается в смеси с фосфором, мышьяком, натрием и серебром в листочках. В любых отношениях смешивается с эфиром, но меньше растворяется в бензоле и лигроине. В темноте раствор стоек в течение нескольких часов; концентрированный раствор способен взрываться при взбалтывании. При хранении раствор постепенно разлагается с выделением азота и брома; при действии на раствор йодистого калия образуется азид калия.

Азид брома относится к числу весьма токсичных веществ. Его токсичность аналогична токсичности азотистоводородной кислоты, вызывает головокружение, головную боль и судороги при вдыхании.

Так как азид брома разлагается водой, то при взаимодействии между водными растворами азида натрия и брома образуются азотистоводородная и бромноватистая кислоты, которые в дальнейшем вступают во взаимодействие между собой в зависимости от условий

$$NaN_3 + Br_2 + H_20 — NaBr + HN_3 + HBrO.$$

При действии брома на влажный азид серебра образуются бромистое серебро и азот со следами азотистоводородной кислоты и кислорода (около 1%):

$$2AgN_3 + Br_2 — 2AgBr + 3N_2,$$

при этом, вероятно, образуется в небольшом количестве и азид брома BrN_3, который гидролизуется водой.

Азид йода Ш3. Ганч [146] получил азид йода IN_3 при действии йода на азид серебра:

$$AgN_3 + I_2 -> IN_3 + Agl.$$

Он рекомендует следующий рецепт для получения азида йода. Свежеприготовленный влажный азид серебра (2 г) поместить в колбочку с небольшим количеством воды, охладить до 0° С, прибавить охлажденный до 0° С раствор (1,4—1,5 г) йода в эфире и энергично взболтать. Через 1 мин эфирный раствор становится желтым. Для извлечения из него образовавшегося азида йода эфирный раствор быстро декантируют через сухой плоенный фильтр в небольшую колбочку с прокаленным сульфатом натрия, что производится при охлаждении, причем необходимо принимать меры против проникновения влаги, в противном случае азид йода быстро разлагается с выделением азота. Колбочку оставить в охлаждающей смеси на 5 мин, затем содержимое ее вылить в плоскую чашечку и большую часть эфира удалить потоком сухого воздуха в присутствии небольшого количества сульфата. Остаток слить в еще меньшую чашечку, испарить эфир потоком воздуха до начала выделения азида йода и оставить в эксикаторе в охлаждающей смеси до полного удаления эфира. Сухое вещество промыть легким петролейным эфиром и осторожно при 0° С перенести на фильтровальную бумагу для сушки. Вещество получается слабо окрашенным в желтоватый цвет.

Азид йода легко взрывается, например, сильный взрыв азида йода, находящегося в чашечке эксикатора, получился при снимании крышки эксикатора. Азид йода взрывается, если коснуться его стеклянной палочкой под слоем петролейного эфира.

С помощью счетчика фотонов исследовалось радиационное излучение при детонации азида йода. Оно показывает наличие ультрафиолетовой радиации, которая не обнаружена при детонации йодистого азота NI_3, чрезвычайно чувствительного ВВ [42].

Азид йода растворяется в воде, бензоле, хлороформе, труднее в лигроине, легче в спирте. Азид йода и его растворы в лигроине имеют чрезвычайно удушливый запах. Все растворы азида йода разлагаются даже при 0° С, в особенности водный раствор. При разложении азида йода выделяются йод и азот. В присутствии воды, кроме того, идет и другая реакция:

$IN_j + H_20 — HN_3 + НЮ$, причем НЮ в

дальнейшем дает йод и йодноватую кислоту: $5НЮ —> 2H_20 +$

21_2 -f НЮ,.

В соответствии с этим при обработке паром водного раствора азида йода в дистилляте находятся азотистоводородная кислота и йод, в остатке — йодноватая кислота. При действии щелочи на азид йода образуется азид щелочного металла и гипойодид: $IN, + 2K0H — KN_3 + КЮ + H_20$.

Гипойодид претерпевает дальнейшее превращение

$$ЗКЮ— 2KI + КЮ_3.$$

Попытки получить модификацию азота $(N_3)_2$ при взаимодействии йодистого азида с азидом серебра по реакции

$$Ш_3 + AgN_3 —> (N_3)_2 + Agl$$

окончились неудачно.

Следует отметить, что азид йода относится к числу весьма токсичных веществ, сильно действующих на кожу и слизистые оболочки.

2.14. АЗИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Из азидов элементов VIII группы периодической системы обследованы азиды железа, кобальта и никеля.

Азид окисного железа $Fe(N_3)_3$ получен Велером и Мартином [295] при взбалтывании азида натрия с сухим сернокислым железом под слоем абсолютного метилового спирта и испарении полученного темно-красного раствора в вакууме над едким калием и фосфорным ангидридом. Азид железа получается в виде темно-коричневых гигроскопичных листочков. Они легко разлагаются водяным паром с выделением свободного азота и поэтому азид железа содержит несколько меньше азота, чем требуется по формуле $Fe(N_3)_3$.

Франклин сообщил, что азотистоводородная кислота реагирует с железом, образуя азид железа, азот и аммиак вместе с небольшим количеством гидразина [119]. По Франклину, вначале образуется азид закисного железа $Fe(N_3)_2$, а затем, если раствор при наличии избытка HN_3 нагревать, то $Fe(N_3)_2$ окисляется до азида окисного железа $Fe(N_3)_3$.

Азид окисного железа получается в виде темно-коричневых гигроскопичных листков, легко гидролизующихся. Температура плавления (со взрывом) 200°С [213]. Структурная формула азида железа $[Fe(N_3)](N_3)_2$ [220].

Водные растворы $Fe(N_3)_3$, имеющие темно-красный цвет, получаются, если добавлять соли железа к водным растворам растворимых в воде азидов или азотистоводородной кислоты. Эта реакция на практике используется для обнаружения азидов и для колориметрического определения азотистоводородной кислоты. :

При изучении термолиза азида железа [213] было установлено, что $Fe(N_3)_3$ в замкнутом объеме взрывается при температуре около 200° С в воздухе и при 230° С — в азоте.

В литературе отсутствуют сведения о взрывчатых свойствах азида железа. Это можно объяснить нестабильностью соединения.

Азид кобальта $Co(N_3)_2$ впервые в виде безводной соли был получен в 1914—1917 гг. путем действия карбоната кобальта на азотистоводородную кислоту. Основной азид кобальта $Co(OH)N_3$ был получен раньше в 1898 г. [83].

Безводный азид кобальта (он кристаллизуется с одной молекулой воды) — красно-коричневые кристаллы с температурой плавления 148° С (с детонационным разложением). Гигроскопичен, легко гидролизуется и детонирует при трении (даже между картонными листами), очень чувствителен к удару. Тонкий слой кристаллов азида кобальта, взрываемый нагретой проволокой, имеет скорость детонации 3400 м/с. После облучения нейтронами скорость детонации $Co(N_g)_3$ не изменялась.

Штрекер и Оксениус [253] провели интересные опыты по получению комплексных соединений кобальта, содержащих азидную

группу (вместо хлора). Ими были получены следующие комплексные соединения кобальта.

Гексаммин-кобальтиазид $[Co(NH_3)_e](N_3)_3$ — желтое твердое вещество, полученное взаимодействием водного раствора сульфата гексаммин-кобальта с азидом бария. При нагревании взрывается.

Хлорпентаммин-кобальтиазид $[Co(NH_3)_sCl](N_3)_2$— темно- красное твердое вещество, полученное взаимодействием хлорпент- аммин-кобальта и его сульфата с азидом бария (в водном растворе). Очень чувствительное к внешним воздействиям.

Диазидотетраммин-кобалыпиазид $[Co(NH_3)_4(N_3)_2]N_3$ — красно-коричневое твердое вещество, полученное при кипячении с обратным холодильником карбоната тетраммин-кобальтихлорида с HN_3

$$[Co(NH_3)_4CO_3]CI + 3HN_3 —$$

$$— CO_2 + H_2O + HC1 + [Co?(NH_3)_4(N_3)_2]N_3.$$

Вещество несколько растворимо в воде. При нагревании вспыхивает.

Азидоаммин-кобалыпихлорат $[Co(NH_3)_6(N_3)_4]C1O_3$ — зеленый порошок,-трудно растворимый в холодной воде, в сухом состоянии при нагревании резко взрывается. Для его получения безводный хлорат кобальта растворяют в воде, прибавляют азид аммония, растворенный в концентрированном растворе аммиака, и пропускают воздух через раствор в течение 2 ч. Затем раствор испаряют в вакууме над серной кислотой. После извлечения холодной водой не вступивших в реакцию исходных продуктов остается зеленый порошок.

Диазидодиэтилендиаммин-кобальтиазид {Co $[C_2H_4(NH_2)_2$] X $X(N_3)_2'N_3$ — вещество зеленого цвета. Получается взаимодействием дихлордиэтилендиаммин-кобальтиазида с избытком раствора азида натрия. Вещество в воде легко растворяется; вспыхивает при нагревании.

Азид никеля $Ni(N_3)_2H_2O$. Впервые был получен в 1898 г. [83] при взаимодействии карбоната никеля с водным раствором азотистоводородной кислоты как примесь к основному азиду никеля $Ni(OH)N_s$.

Позднее было предложено получать азид никеля путем взаимодействия тонко измельченного карбоната никеля с эфирным раствором азотистоводородной кислоты [133]. Значительно позднее Франклин получил азид никеля при взаимодействии никеля с водным раствором азотистоводородной кислоты [161а].

Азид никеля — зеленый порошок, в воде растворяется (при этом гидролизуется), содержит несколько больше одной молекулы воды, причем она прочно удерживается даже после недельного храпения его в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. При нагревании азид никеля разлагается с выделением азота, так что сушить его при повышенной температуре нельзя. Температура вспышки 200^{e} С при 5-секундной задержке. Чувствительность к удару при испытании на электрокопре со свободно падающим грузом 500 г характеризуется следующими данными (высота падения груза, соответствующая 50% взрывов):

Си $(N_3)_2$.	9 см
Си fN,,)	16 см
Hg(ONC),	14 см
Ni(.N,)$_3$H,,0	38 см

Азид никеля чувствителен к трению (трение между металлом и стеклсм приводит к взрыву) [161а]. При взаимодействии азида никеля с аммиаком образуется гексаамминникелоазид $[Ni(NH_3)_e]$ $(N_3)_2$- При нагревании это комплексное соединение взрывается [253].

2.15. АНАЛИЗ СОЛЕЙ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Способы анализа азида натрия

Существующие способы анализа азида натрия сводятся к определению содержания азота, натрия и примесей, сопровождающих технический азид натрия, а именно: едкого натрия, углекислого и двууглекислого натрия, нерастворимых в воде примесей и влажности.

Определение содержания азота. Один из наиболее простых способов определения содержания азота, основанных на летучести азотистоводородной кислоты, — это способ Курдиуса и Риссома [83], по которому газообразная азотистоводородная кислота, получающаяся разложением азида натрия серной кислотой, улавливается отмеренным объемом титрованного раствора едкого калия.

Рейт и Боуман [13] для поглощения газообразной азотистоводородной кислоты рекомендуют применять едкий барит. А. А. Солонина [32] в своей работе также пользовался едким баритом. Кроме того, он через всю систему предварительно пропускал воздух, лишенный углекислоты, а приемную колбу предохранял от попадания в нее углекислоты.

В этот способ внес некоторые упрощения Уэст [13], который рекомендовал удалять азотистоводородную кислоту кипячением

с избытком O,IN серной кислоты и оттитровывать свободную серную кислоту 0,1N щелочью с фенолфталеином в качестве индикатора.

Другие способы анализа основаны на нерастворимости азида серебра.

Деннис [97] рекомендует растворять азид натрия в большом избытке воды, слабо подкислять раствор серной кислоты и разбавлять его до определенного объема. Затем в определенной части полученного раствора азотистоводородную кислоту осаждают азотнокислым серебром в виде азида серебра, выпавший азид собирают на фильтр и промывают водой до исчезновения реакции на серебро, а осадок растворяют на фильтре горячей азотной кислотой. Из полученного раствора серебро осаждают в виде хлористого серебра.

Браун [13] рекомендует растворять образующийся азид серебра в соляной кислоте; навеску около 0,1 г растворяют в 20 мл соляной кислоты (10 мл концентрированной кислоты и 10 мл воды).

Деннис и Ишем [92] определяли азот непосредственно осаждением азида серебра из нейтрального или уксуснокислого раствора азида щелочного металла. Употребляемый в качестве индикатора при нейтрализации фенолфталеин не влияет на осаждение азида серебра. Осадок сушат и взвешивают.

Тиле [13] осаждал азотнокислым серебром азид серебра в уксуснокислом растворе азида натрия, фильтровал, подкислял фильтрат азотной кислотой и титровал 0,1N раствором роданистого аммония с индикатором железоаммонийными квасцами до исчезающего красного окрашивания (существо способа Фоль- гарда для галогенов).

Майрих [13] так определил азидный азот: к горячему 0,1N раствору азида прибавлял хромовокислый калий в качестве индикатора и титровал 0,1N раствором азотнокислого серебра до слабо красного окрашивания (существо способа Мора для галогенов).

Следующая группа способов анализа основана на окислительном действии некоторых веществ на азидогруппу (газометрические способы).

Одной из первых работ в этом направлении была работа Рашига [217], открывшего окисляющее действие на азидогруппу йода в присутствии тиосульфата натрия. Рашиг действовал на раствор азида немного большим, чем по теоретическому расчету, количеством 0,1N раствора йода и после прибавления кристаллика гипосульфита разлагал азид с количественным выделением молекулярного азота

$$21_2 + Na_2I_20_3\ 2NaI + 2NaIS_20_3;\ 2NaIS_30_3 \text{ —* } I_2 + Na_2S_40_6;$$

$$2NaN_3 + I_2 \text{->} 3N_2 + 2NaI.$$

Зомер и Пинкас, учитывая способ Рашига, предположили, что реакция окисления азида йодом представляет собой случай катализа и что образующаяся при взаимодействии гипосульфита с йодом тетратионовая кислота ускоряет реакцию [242]:

$$I_2 + 2Na_3S_30_3 - 2NaI + Na_2S_40_6.$$

Это предположение неверно потому, что смешение растворов йода и гипосульфита даже за несколько минут до приливания их к азиду не вызывает реакции его окисления. Это показал Рашиг в своей ответной работе и предположил, что катализатором является не сама тетратионовая кислота, а некоторый промежуточный продукт — йодтиосульфат натрия:

$$I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow NaI + NaIS_2O_3.$$

Пока в растворе находится этот промежуточный продукт, реакция окисления может идти до конца, но как только вторая молекула тиосульфата натрия прореагирует с молекулой йодтиосуль- фата натрия, выделение азота приостанавливается.

Другой особенностью этой реакции является то, что присутствие минеральных кислот даже в небольших количествах останавливает реакцию. Так как появление серной кислоты как побочного продукта реакции с гипосульфитом возможно, то для ее нейтрализации необходимо вводить небольшое количество уксуснокислого натрия.

Наконец, третьей особенностью реакции является ее неполнота в том случае, если концентрация раствора азида будет меньше 0,1 N. Поэтому азид, тиосульфат натрия и уксуснокислый натрий рекомендуется применять в твердом виде.

Останавливаясь на наблюдении Зоммера, что азотистоводородная кислота и сероуглерод реагируют с образованием азидотиоугольной кислоты

$$2NaN_3 + 2CS_2 \rightarrow 2N_3CSSNa,$$

Файгль и Харгафф [13] ускорили эту реакцию прибавлением спирта или ацетона и провели ее в присутствии йода. Тогда вся образующаяся азидотиоугольная кислота окисляется до азота и сероуглерода по реакции:

$$1.\ 2N_3CSSNa + I_2 \rightarrow N_3\text{—}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}\text{—}S\text{—}S\text{—}\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}\text{—}N + 2NaI;$$

$$2.\ N_3\text{—}\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C}\text{—}S\text{—}S\text{—}\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C}\text{—}N_3 \rightarrow 2CS_2 + 3N_2.$$

Зоммер и Пинкас предложили применять в качестве окислителя церийаммонийнитрат $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot H_2O$ (2H).

В этом случае окисление идет за счет перехода четырехвалентного церия в трехвалентный по схеме

$$2HN_3 + 2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O + 3N_2$$

Реакция лучше всего протекает в нейтральном растворе. Однако и в присутствии уксусной или минеральной кислоты реакция заканчивается уже через 1 мин. В присутствии свободной соляной кислоты или большого количества хлоридов применение этой соли для окисления исключается, так как она из хлористого натрия выделяет хлор.

П. Ф. Бубнов провел большую работу по экспериментальной проверке различных газометрических методов определения азота в азидах (методы Рашига, Зоммера и Пинкаса). Для этой цели им был создан прибор для собирания азота по типу азотометра Кемпфа (рис. 2.15).

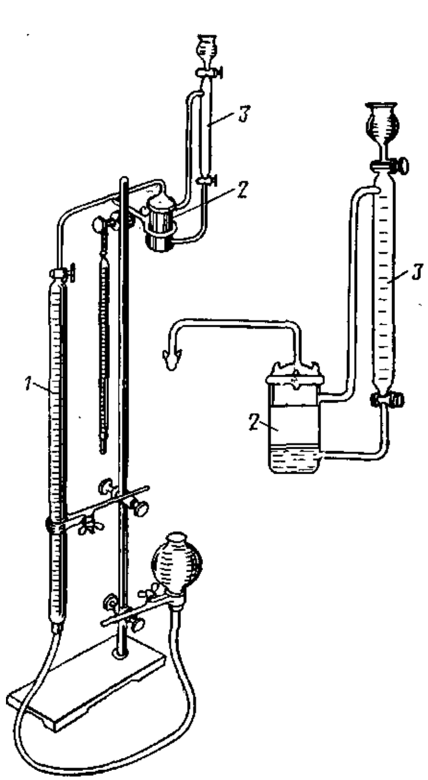


Рис. 2.15. Азотометр Кемпфа, видоизмененный в Артиллерийской академии:

/ — азотометр; 2 — реакционный сосуд; 3 — делительная воронка

Позднее Мартин [186] несколько усложнил способ Зоммера и Пинкаса, разлагая азид избытком раствора серноцериевой соли; вытесненный этим избытком йод из йодистого калия титруется гипосульфитом. Этот способ очень кропотливый и имеет много погрешностей.

О применении других окислителей $KMnO_4$, HNO_3 говорится в работах Денниса и Брауна в отношении реакции между марганцовой и азотистоводородной кислотами и в работах Глеу и Релль, Рейта и Боумана

Перманганат применять нельзя вследствие того, что реакция окисления азотистоводородной кислоты может протекать по трем различным уравнениям в зависимости от избытка или недостатка перманганата:

$$2KMnO_4 + HN_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 15N_2;$$

2. $4KMnO_4 + 8HN_3 + 2H_2SO_4$ — $2K_3MnO_4 + 2MnSO_4 + + 6H_2O + 12N_2 + O_2$;

3. $2KMnO_4 + 6HN_3 + 3H_2SO_4$ — $2K_2SO_4 + 2MnSO_4 + + 6H_2O + 9N_3 + O_2$.

Что касается применения азотистой кислоты в качестве окислителя, то на эту реакцию, протекающую количественно, указал впервые Тиле:

$$HN_3 + HNO_2 — N_3 + N_3O + H_2O.$$

Для проверки этого способа Глеу и Релль к раствору азида натрия прибавляли избыток нитрита натрия, затем выливали эту нейтральную по фенолфталеину смесь в избыток серной кислоты, взбалтывали и оттитровывали избыток серной кислоты 0,1N раствором едкого натрия

$$NaN_3 + NaNO_3 + H_2SO_4 - Na_3SO_4 + N_3 + N_3O + H_2O.$$

Этот способ давал результаты с погрешностью до 1% против теоретического.

Определение содержания примесей, сопровождающих технический аз и"д натрия. Содержание свободной щелочи определяют растворением навески азида натрия в воде, фильтрованием через сухой взвешенный фильтр (определение нерастворимых примесей) и выделением из фильтрата углекислых солей приливанием 10%-ного раствора хлористого бария.

В последнем фильтрате путем титрования 0,1N раствором азотной кислоты или 0,2N раствором серной кислоты (индикатор фенолфталеин) определяют содержание свободной щелочи.

Для установления содержания углекислого натрия фильтрат, полученный при определении нерастворимых примесей, оттитровывают O,IN раствором азотной кислоты. Из количества азотной кислоты, пошедшей на титрование, следует вычесть ее количество, израсходованное на нейтрализацию гидрата окиси натрия; разность дает азотную кислоту, которая затрачена на превращение углекислого натрия в двууглекислый, соответственно чему и производится расчет.

Для определения двууглекислого натрия (оно производится только при отсутствии едкого натрия) к фильтру, полученному при определении нерастворимых в воде примесей, приливают определенное количество титрованного 0,1N раствора едкого натрия. После получасового отстаивания в закрытом сосуде

$$NaHCO_3 + NaOH — Na_2CO_3 + H_2O$$

углекислый натрий осаждается 10%-ным раствором хлористого бария; затем избыток щелочи оттитровывают 0,1N раствором азотной кислоты (индикатор — фенолфталеин). По разности между взятым и определенным титрованием количествами щелочи находят количество бикарбоната натрия в азиде натрия.

Для качественного определения азотистоводородной кислоты и ее солей может служить весьма чувствительная реакция, предложенная Курциусом и Риссомом, — появляется кроваво-красное окрашивание с солями трехвалентного железа (основной азид железа). Кроме того, для той же цели может быть использована реакция с йодом и тиосульфатом (выделение азота).

Способы анализа азида свинца

О п р е д е л е н и е с о д е р ж а н и я а з о т а. Содержание азота в азиде свинца можно определять с помощью способов, описанных выше при определении содержания азота в азиде натрия; следует только отметить, что не все способы могут быть для этого использованы. Например, определить азотистоводородную кислоту, действуя на азид свинца серной кислотой, по Курциусу и Риссому, невозможно, так как кислота действует на азид очень медленно, а при продолжительном кипячении азид свинца разлагается.

Предложение Маркейроля и Лориетта о применении для этой цели уксусной кислоты не повышает точности анализа и не сокращает времени работы.

Рейнско-Вестфальское акционерное общество взрывчатых веществ для определения азота в азиде свинца предложило ряд способов, основанных на нерастворимости азида серебра; один из них, наиболее распространенный, состоит в следующем. Навеску около 0,5 г растертого азида свинца помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 150 мл дистиллированной воды и 5 мл 2N азотной кислоты. Колбу закрывают притертой пробкой и сильно взбалтывают до растворения азида свинца, а затем из бюретки приливают 50 мл титрованного 0,1N раствора серебра. Для нейтрализации азотной кислоты прибавляют 10 мл 2N ацетата натрия, доливают колбу до метки и оставляют на 2 ч в темном месте. Затем фильтруют через высушенный фильтр и в 100 мл фильтрата определяют избыток азотнокислого серебра, для чего предварительно прибавляют несколько капель железоаммонийных квасцов и азотной кислоты до обесцвечивания появляющегося при этом окрашивания, и оттитровывают 0,1N титрованным раствором роданистого аммония или калия [13].

П. Ф. Бубнов приводит следующие результаты проверки этого способа (табл. 2.6).

Примеси углекислых солей в азиде свинца не влияют на точность анализа.

О п р е д е л е н и е с о д е р ж а н и я а з и д а с в и н ц а. Навеску азида свинца около 0,3 г помещают в мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют в 10 мл 10N раствора ацетата аммония. По растворении азида свинца добавляют 100 мл воды, затем 50 мл 0,1N раствора азотнокислого серебра. Колбу доливают водой до метки, закрывают и полученному азиду серебра дают отстояться в течение 1 ч в темном месте. После отстаивания

Ньвеска, г	Содержание, %		Ошибка	Средняя ошибка
	действительное	найденное		
0,4939 0,5006	98,92 98,92	98,65 98,60	—0,27 —0,32	—0,29

раствор фильтруют через сухой бумажный фильтр в сухую колбу, берут 100 мл фильтрата и определяют в нем избыток азотнокислого серебра путем титрования 0,1 N раствором роданистого аммония с несколькими каплями раствора железоаммонийных квасцов в азотной кислоте (до обесцвечивания). Конец титрования определяют по розовому окрашиванию раствора, переходящему от прибавления следующей капли роданистого аммония в кроваво- красную, не исчезающую при взбалтывании, окраску.

Газометрический способ Зоммера и Пинкаса, основанный на количественном окислении азида свинца церийаммонийнитратом, представляет интерес по своей простоте и быстрому определению. Но подобно аргентометрическим способам, он не дает точных результатов в присутствии таких примесей, как хлориды, из которых церийаммонийнитрат выделяет хлор. Кроме того, этот способ не позволяет одновременно анализировать углекислые соли, определение которых в азидах представляет интерес.

Церийаммонийнитрат может быть заменен таким окислителем, как перекись (двуокись) свинца. Она заменяет цериевую соль, быстро и количественно выделяет азот:

$$Pb(N_3)_2 + PbO_2 + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + 3N_2 + 2H_2O.$$

Выделяемая при разложении углекислота поглощается 20%-ным раствором щелочи в реакционном сосуде (рис. 2.16). При разложении церийаммонийнитратом этого сделать нельзя, так как из него щелочь будет вытеснять аммиак. Кроме того, важным преимуществом перекиси свинца является то, что присутствие в азиде хлоридов не мешает анализу азидов, и хлориды могут быть определены в маточном растворе после реакции разложения по аргентометрическому способу Тиле.

Точность анализа при применении перекиси свинца (при постоянных температуре и давлении) равна ±0,3%.

Содержание свинца в азиде свинца можно определять как сульфатным способом, так и электролизом.

О п р е д е л е н и е   п у т е м   э л е к т р о л и з а . Навеску азида свинца около 0,3 г растворяют в слабой азотной кислоте (3—4 мл азотной кислоты плотностью 1,38 и 15 мл воды) в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха. Сухой азотнокислый свинец смывают 15%-ным раствором азотной кислоты в платино

вую чашку с матовой внутренней поверхностью, затем содержимое чашки 15%-ным раствором азотной кислоты доводят до общего объема 120 мл. Полученный раствор подвергают электролизу. Катодом служит обычная платиновая спираль, а анодом — стенки платиновой чашки. Сила тока при электролизе должна равняться 0,5—1,0 А, а разность потенциала 12 В.

Перед началом электролиза раствор подогревают до 60—65° С. Через 1,5—2 ч проверяют на полноту осаждения, содержимое чашки под током промывают водой и спиртом, после чего сушат в течение 30 мин при 100° С в сушильном шкафу; охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

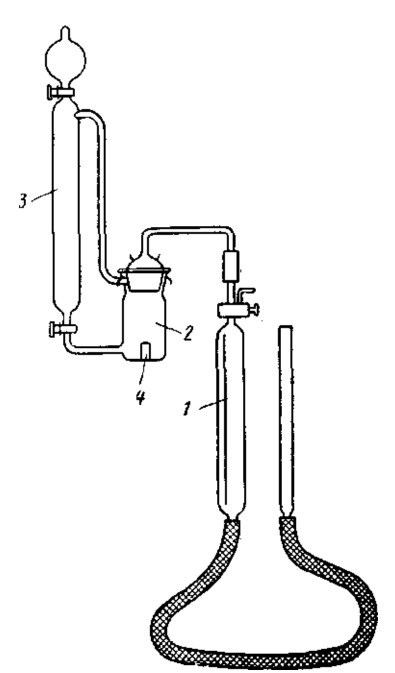


Рис. 2.16. Азотометр Кемпфа, видо измененный в ЛТИ:
1 — собственно азотометр; 2 — реакционный сосуд; 3 — делительная воронка; 4 — стаканчик с навеской азида

Определение сульфатным методом. Навеску около 0,2 г высушенного азида свинца растворяют в 3—5мл 25%-ной азотной кислоты в фарфоровом тигле емкостью 10—12 мл. После растворения азида свинца добавляют 1—3мл серной кислоты плотностью 1,84, тигель ставят на песчаную баню и выпаривают досуха. После выпаривания тигель с осадком прокаливают досуха. После выпаривания серной кислоты тигель с осадком прокаливают в муфельной печи при температуре 600—700°С до постоянной массы, помещают в эксикатор над хлористым кальцием на 15 — 45 мин и по охлаждении тигель взвешивают.

Микрометод определения азидов. Мицу- сима предложил [194] микрометод определения неорганических азидов по реакции

$$M(N_3)_2 + 2C1(N0_3)_4\text{-}NH_4N0_3$$

$$2C1(N0_3)_3 + M(N0_3)_2 + 2NH_4N0_3 + 3N_2.$$

Для проведения реакции необходимо смешать 10 г испытуемого образца с 3 мл 30%-ного водного раствора $C1(N0_3)_4\text{-}NH_4N0_3$ в атмосфере $C0_2$ и замерить выделенный азот при помощи 5-миллиметрового нитрометра. Вся процедура занимает 30 мин. Погрешность составляет 0,1% для таких азидов, как $Cu(N_3)_2$ и $Pb(N_3)_2$ и 0,3% для азида натрия.

Определение содержания флегматизатора и гранулятора

Определение содержания парафина. Навеску около 3 г азида свинца обрабатывают 50 мл петролейного эфира (или бензола), дают раствору отстояться и фильтруют через двойной бумажный фильтр, предварительно обработанный бензолом в количестве 90—100 мл. Эту операцию фильтрования повторяют три раза, затем бензол выпаривают на водяной бане. Полученный остаток высушивают в термостате при 100° С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе в течение 30—40 мин и взвешивают.

Определение содержания декстрина. В связи с применением декстрина при осаждении азида свинца представляет интерес способ определения процентного содержания декстрина в азиде свинца.

Объемно-аналитический метод определения декстрина заключается в том, что технический азид свинца обрабатывают при кипячении водным раствором хлорной кислоты; при этом полностью улетучивается азотистоводородная кислота и одновременно происходит осахаривание декстрина.

После удаления свинца осаждением серной кислотой образовавшаяся глюкоза окисляется раствором бихромата калия в крепкой серной кислоте, избыток которого оттитровывается гипосульфитом. Реакция окисления глюкозы протекает количественно по уравнению

$$C_{в}H_{13}O_6 + 6O_3 — 6CO_2 + 6H_2O.$$

Для каждого сорта декстрина определяется опытный декстриновый фактор, т. е. количество гипосульфита (мл), соответствующее количеству бихромата калия (мл), необходимого для окисления 1 мг декстрина.

Оптический метод определения декстрина состоит в осахари- вании его и измерении оптического угла вращения. Неизвестные количества декстрина определяют при помощи эмпирически полученных градуировочных кривых, которые показывают зависимость угла вращения от количества декстрина. Осахаривание декстрина производится кипячением с водным раствором хлорной кислоты (1,4) в открытом стакане, при этом азотистоводородная кислота улетучивается.

При одинаковом способе осахаривания для различных сортов декстрина получаются достаточно близкие углы вращения.

Угол вращения определяли на сахариметре при освещении электрической лампой через матовое стекло.

Определение содержания декстрина в азиде свинца. 0,2 г азида свинца вносят в колбу, куда приливают сначала 25 мл раствора нитрита натрия и 50 мл раствора азотной кислоты. Растворение ведут при кипячении (песочная баня или электроплитка) в течение около 30 мин (до полного растворения азида свинца и удаления окислов азота). Свинец осаждают 20 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1). Осадок с маточным раствором нагревают 20—30 мин, разбавляют водой, отделяют осадок и промывают водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу (250 мл), где доводят водой до метки.

100 мл полученного раствора упаривают до объема 20 мл, добавляют 50 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ и 10 мл концентрированной H_2SO_4. Закрытую колбу выдерживают в темном месте 3—4 мин. Выделившийся йод оттитровывают раствором серноватистокислого натрия, вводя перед окончанием титрования 2—3 мл раствора крахмала.

Определение фактора декстрина. Навеску 0,01—0,012 г высушенного при 100—120° С декстрина вносят к колбу, куда приливают сначала 25 мл 2,5%-ного раствора $NaN0_{.2}$, а затем 50 мл 0,5—1%-ного раствора $HN0_2$. Раствор выпаривают до объема 20 мл, добавляют 5 мл разбавленной H_2S0_4 (1 : 1) и нагревают 5—10 мин. Затем прибавляют 50 мл раствора $K_2Cr_20_7$ и 10 мл концентрированной H_2S0_4. Раствор кипятят 15—20 мин, разбавляют водой, охлаждают, добавляют 2—3 г йодистого калия и выделившийся йод титруют раствором серноватистокислого калия, вводя перед окончанием титрования 2—3 мл раствора крахмала.

Фактор декстрина, показывающий, какое количество декстрина окисляется 1 мл 0,1 N раствора $K_2Cr_20_7$, вычисляют по формуле

$$0 = \frac{}{\wedge V - II,\ ^{L}} [г],$$

где ϕ — фактор декстрина; G— навеска
декстрина, г; v—количество раствора
$K_2Cr_20_7$, мл;
Ух—количество раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование, мл.

Идентификация азидов при помощи инфракрасной спектроскопии. Азиды могут быть легко идентифицированы по сильной полосе поглощения, соответствующей валентным колебаниям N = N. Систематические исследования азидов были проведены Шейнкером и Сыркиным [33], которые изучали спектры комбинационного рассеяния азида натрия и инфракрасные спектры поглощения двенадцати азидов. Во всех случаях авторы обнаруживали сильную полосу в интервале 2167—2080 $см^{-1}$ (соответствует антисимметричным валентным колебаниям N = N) и более слабую полосу в интервале 1343—1177 $см^{-1}$ (соответствует симметричным колебаниям). Либер [179] при исследовании инфракрасного спектра азида натрия сообщил о наличии сильной полосы поглощения в интервале 2151—2128 $см^{-1}$ и слабой полосы поглощения вблизи 1282 $см^{-1}$.

Спектры -комбинационного рассеяния неорганических азидов исследовали Каховец и Кольрауш [3]. Полученные ими результаты согласуются с данными, полученными инфракрасной спектроскопией.

Либер [179] определил ультрафиолетовые спектры поглощения ряда органических азидов. Все исследованные им алкила- зиды имеют характеристическую полосу поглощения в области 282—288 мкм. Ароматические азиды имеют полосу поглощения в области 248 мкм.

2.16. НЕКОТОРЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Азид гидроксиламина $(NH_2OH) \cdot HN_3$ получен в 1906 г. при взаимодействии гидроксиламина и азотистоводородной кислоты в метиловом спйрте [92, 257]. Полученные продукты кристаллизовались из смеси 1 ч. метилового спирта и 20 ч. эфира с последующей (после фильтрования) сушкой в вакуум- эксикаторе. Азид гидроксиламина получается в виде бесцветных чешуйчатых кристаллов с температурой плавления 66° С. Он хорошо растворим в

воде, растворим в спирте и нерастворим в эфире. Данных по его взрывчатым свойствам не найдено.

Сульфурилазид $N_3SO_2N_3$ получен Курциусом [87] при действии хлористого сульфурила на чистый азид натрия (азид натрия брали небольшими порциями, не более 5 г):

$$SO_2Cl_2 + 2NaN_3\ SO_2(N_3)_2 + 2NaCl.$$

Для начала реакции необходимо небольшое количество воды; достаточно той влажности, которую кристаллизованный, хорошо высушенный азид натрия поглощает при хранении на открытом воздухе. Реакционную смесь разогревают; по окончании реакции прибавляют немного льда для растворения образовавшегося хлористого натрия. Азид собирается на дне в виде прозрачного масла. Отдельные порции его соединяют в делительной воронке, отделяют от водного раствора и высушивают сульфатом натрия. При нагревании сульфурилазид очень сильно взрывается, а так как взрыв иногда происходит от почти неуловимого внешнего импульса, при обращении с ним необходимо принимать все меры предосторожности. Сульфурилазид имеет характерный удушливый запах. Вода и спирт медленно гидролизуют его на холоде, быстрее — при нагревании. Спиртовый раствор азотносеребряной соли почти мгновенно дает осадок азида серебра. При нагревании с ароматическими углеводородами (бензол, n-ксилол и др.) сульфурилазид полностью разлагается.

Азидосульфоновая кислота и ее соли N_3SO_3H. В концентрированный водный раствор нитрита калия [273] при охлаждении прибавляют малыми порциями эквивалентное количество гидразинсульфоновой кислоты H_2NNHSO_3H

(в виде тонкого порошка); при этом образуется растворяющаяся в воде калиевая соль азидосульфоновой кислоты

$$H_2NNHSO_3H + KNO_2\ N_3SO_3K + 2H_2O.$$

Калиевая соль при нагревании взрывается. Для получения ее в чистом виде к полученному раствору прибавляют раствор гидрата окиси бария; чтобы удалить образовавшуюся при реакции серную кислоту, фильтруют, осаждают избыток Ba $(OH)_2$ углекислотой, отфильтровывают углекислый барий и полученный раствор вып'аривают досуха в вакууме над серной кислотой. Остаток извлекают абсолютным спиртом при кипячении. При охлаждении спиртового раствора выделяется калиевая соль азидосульфоновой кислоты в виде тонких листочков. Она очень легко растворяется в воде, плохо— в спирте, при нагревании взрывается. При подкислении минеральными кислотами водного раствора калиевой соли азидосульфоновой кислоты выделяется в свободном виде азидосульфоновая кислота. Она медленно разлагается на холоде на азотистоводородную и серную кислоты.

Подобно калиевой соли азидосульфоновой кислоты получаются соли бария, натрия и аммония при применении соответствующих нитратов. Свойства их не описаны.

А з и д о д и т и о к а р б о н о в а я к и с л о т а $HS—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—N_3$ образуется при взаимодействии *азотистоводородной кислоты* с сероуглеродом [238].

Чистый азид натрия (6 г) растворяют в небольшом количестве воды (25 мл) и прибавляют чистый сероуглерод (6 мл). Смесь наливают в небольшую колбу, соединенную с обратным холодильником, и хранят в течение 48 ч при 40° С; по мере испарения сероуглерода его постепенно добавляют.

Полученный раствор натриевой соли азидодитиокарбоновой кислоты фильтруют, охлаждают льдом и прибавляют к нему охлажденную концентрированную соляную кислоту; выпадает белый кристаллический осадок азидодитиокарбоновой кислоты. Его промывают декантацией 3—4 раза ледяной водой, отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают на пористой пластинке; сохраняют в эксикаторе над фосфорным ангидридом при температуре ниже 10° С, защищая от света. Азидодитиокарбоновая кислота — белое или слегка желтоватое кристаллическое вещество, довольно хорошо растворяющееся в воде, метиловом и этиловом спиртах, эфире, бензоле, сероуглероде *и* ледяной уксусной кислоте; взрывается от трения, удара и воспламенения. В темноте при температуре ниже 10° С вещество сравнительно прочное; при дневном свете и даже при 0 °С медленно разлагается. При нагревании до 50—65° С образует маслянистую жидкость (как продукт разложения) и выше 75° С взрывается. Водный раствор азидодитиокарбоновой кислоты постепенно разлагается с выделением азота.

Под воздействием различных окислителей (персульфата калия, перманганата калия, йода в растворе йодистого калия, перекиси водорода, азотной кислоты' и т. п.) азидодитиокарбоновая кислота «. окисляется и дает азид сероуглерода

$$2HSCSN_3 + O (SCSN_3)_2 + H_20.$$

Раствор азидодитиокарбоновой кислоты с растворами солей тяжелых металлов как, например, азотнокислого серебра, ртути, свинца, меди дает нерастворимые в воде соли, очень чувствительные в сухом состоянии.

Соли азидодитиокарбоновой кислоты впервые были получены Зоммером [242], позднее изучены рядом авторов.

Соль натрия — бесцветные кристаллы состава $NaSCSN_3$-$4H_20$, на воздухе они желтеют и выветриваются. Это вещество при 10° С можно хранить продолжительное время.

Тетрагидрат от удара не взрывается, при поджигании вспыхивает. Безводная соль значительно более чувствительна; она взрывается от удара и при небольшом нагревании.

Соль калия получается таким же способом, как натриевая соль; по-видимому, она лучше растворяется в воде и очень опасна в обращении.

Броун и Аудриз [73] приготовили несколько солей азидодитиокарбоновой кислоты: лития $LiSCSN_3$-H_20, натрия $NaSCSN_3$, $NaSCSN_3$-$2H_20$, рубидия $RbSCSN_3$ и цезия $CsSCSN_3$. Эти соли представляют собой белые кристаллические вещества, растворяющиеся в воде. Соль лития расплывается на воздухе; для остальных солей растворимость, по-видимому, увеличивается с увеличением атомной массы металла. В метиловом и этиловом спиртах, эфире и ацетоне соли лития и натрия, содержащие воду, хорошо растворяются, тогда как безводные соли рубидия и цезия слабо растворяются.

Все эти соли медленно разлагаются при нормальной температуре. С ее повышением процесс ускоряется по уравнению $MeSCSN_3$ -v $MeSCSN + N_2$. Соль лития и водные соли натрия не взрываются от трения и удара, тогда как безводные соли натрия, рубидия и цезия очень чувствительны к трению. Безводная соль натрия получается при высушивании тетра- или дигидрата в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Соль рубидия получается при прибавлении спирта к концентрированному водному раствору ее и охлаждении ниже 0° С. При попытках получения ее выпариванием водных растворов при комнатной температуре неизменно происходили взрывы, вероятно, от внутреннего трения при росте кристаллов; то же относится и к соли цезия.

Соль бария $(SCSN_3)_2Ba$-$5H_20$ была получена при взаимодействии азида бария с сероуглеродом. Она гораздо более постоянна, чем соль натрия, и может храниться в очень сухом воздухе без йыветривания. По взрывчатым свойствам сходна с натриевой солью; при потере воды, вероятно, более чувствительна.

Соли тяжелых металлов азидодитиокарбоновой кислоты получаются при обменном разложении натриевой соли с соответствующими солями тяжелых металлов [239]. Эти соли готовили при взаимодействии

свежеприготовленной свободной азидодитиокарбоновой кислоты с соответствующими солями металлов в водном растворе. Были получены соли меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути, таллия, свинца и висмута; все они в воде не растворяются. Соли меди, серебра и ртути (закиси) образуют хлопьевидные осадки; другие, исключая золото, получаются в кристаллическом виде. Все соли, исключая соли золота, которая разлагается при высушивании при обыкновенной температуре, чувствительны к удару. Соли меди, серебра, ртути, кадмия (гидрат), таллия и свинца получены в сухом состоянии; они детонируют при слабом механическом воздействии.

Соли цинка и висмута детонируют при обыкновенной температуре под водой во время процесса кристаллизации.

Свинцовая соль азидодитиокарбоновой кислоты получается в виде зеленовато-желтого кристаллического вещества; сол ь достаточно стойкая. Для ее получения навеску натриевой соли азидодитиокарбоновой кислоты растворяют в воде и обрабатывают водным раствором уксуснокислого свинца в избытке. Образовавшийся осадок собирают на фильтре, промывают водой, спирто- эфиром и высушивают над P_2O_5. Свинцовую соль рекомендуют применять для снаряжения капсюлей-детонаторов. Седлачек [29] указывает, что несколько миллиграммов азидодитиоугольного свинца вызывает детонацию ТЭНа. Свинцовая соль гранулируется обычными способами.

По английскому патенту 1922 г. [63а] рекомендуется соли азидотиокарбоновой кислоты применять в качестве инициирующих взрывчатых веществ.

Азид сероуглерода (азидокарбондисульфид) $(SCSN_3)_2$

$$\begin{array}{c} S{=}\underset{\underset{N_3}{|}}{C}{-}S{-}S{-}\underset{\underset{N_3}{|}}{C}{=}S \end{array}$$

получают при окислении азидодитиокарбоновой кислоты

$$2HSCSN_3 + O \rightarrow (SCSN_3)_2 + H_2O.$$

Для этого к прозрачному водному раствору калийной соли азидодитиокарбоновой кислоты (полученному при взаимодействии азида калия и сероуглерода) прибавляют [39] по каплям при постоянном перемешивании нормальный раствор йода в йодистом калии до тех пор, пока не образуется осадок азида сероуглерода. Следует избегать малейшего избытка йода, так как он поглощается азидосероуглеродом и его потом трудно удалить промывкой.

Если же это произошло, то прибавляют требуемое количество разбавленного раствора калийной соли.

Осадок азида сероуглерода промывают на воронке Бюхнера холодной водой, отсасывают и распределяют небольшими порциями на пористой пластинке (при помощи костяного шпателя, принимая все меры предосторожности против ударов и трения); хранят в эксикаторе над фосфорным ангидридом при температуре не выше 10° С.

Азид сероуглерода — белое кристаллическое вещество, очень слабо растворяющееся в воде (3 ч. в 10 000 ч. воды), нестойкое и значительно более чувствительное к механическому воздействию и нагреванию, чем азидодитиокарбоновая кислота; при его приготовлении и исследовании происходили частые взрывы. Если

хранить при нормальной температуре, то он постепенно разлагается с выделением азота и серы:

$$(SCSN_3)_3 \rightarrow 2N_3 + 2S + (SCN)_3.$$

Азид сероуглерода заметно растворяется в этиловом спирте, эфире, хлористом углероде и мало в бензоле и сероуглероде; еще меньше растворяется в уксусноэтиловом эфире и ацетоне. Разбавленная серная кислота не действует или слабо действует на азид сероуглерода при обыкновенной температуре, но при 40° С растворяет его с выделением серы. Более крепкая серная кислота разлагает его с образованием газа. Соляная и азотная кислоты разлагают азод сероуглерода, а уксусная кислота действует менее энергично; при действии щелочей он разлагается.

При воздействии на азид сероуглерода хлора в газообразном состоянии или в виде концентрированного водного раствора происходит сильный взрыв. Предполагается, что в первый момент хлор присоединяется к азиду сероуглерода

$$Cl_3 + (SCSN_3)_3 \rightarrow 2ClSCSN_3,$$

в результате повышения температуры при этой реакции происходит взрыв. При взаимодействии брома с азидом сероуглерода при нормальной температуре также происходит взрыв.

2.17. ОРГАНИЧЕСКИЕ АЗИДЫ

Органические соединения, содержащие группы N_3, впервые были получены Гриссом в 1866 г. [135] в его классических исследованиях диазосоединений. Первым представителем этого ряда соединений был диазобензолимид (фенилазид), полученный при действии аммиака на диазобензолпербромид, также впервые приготовленный Гриссом по формуле

$$C_6H_5N_2BrBr_2 + NH_3 \rightarrow 3HBr + C_6H_5N_3.$$

По мнению Грисса, диазобензолимид является представителем нового класса диазопроизводных бензола. Он им дал особое название «имидопроизводные диазобензола».

Открытие азотистоводородной кислоты Курциусом привлекло внимание исследователей к органическим производным азотистоводородной кислоты. К настоящему времени синтезировано большое количество алифатических, ароматических и гетероциклических соединений, содержащих группу—N_3. К сожалению, взрывчатые свойства многих органических азидов совершенно не изучены и в литературе чаще всего встречаются лишь сведения, что то или иное вещество взрывается при нагревании. Органические азиды представляют интерес не только как взрывчатые вещества, но, благодаря своей реакционной способности, и как исходные продукты для синтеза других веществ. Из большого числа известных органических производных азотистоводородной кислоты здесь подробно приводятся только те, которые (согласно имеющимся в литературе данным) представляют интерес для средств инициирования.

Общие способы получения органических азидов

Приведенная выше реакция Грисса (действие аммиака на пербромид диазония) является одним из общих способов получения органических азидов, исходя из пергалоидов диазония.

Как известно, при получении Курциусом азотистоводородной кислоты в качестве промежуточных продуктов получились органические азиды. Так, при действии азотистой кислоты на гидра- зид бензойной кислоты $C_eH_5CONHNH_2$ был получен бензоилазид. Таким образом, действие азотистой кислоты на гидразиды кислот— также один из общих способов получения органических азидов.

В конце 1880 г. Фишер [116] привел новый интересный способ получения органических соединений, содержащих группу N_3. Подробно изучая фенилгидразин $C_6H_5NHNH_2$, Фишер исследовал действие на него азотистой кислоты. Реакция идет более гладко, если исходить из хлористоводородного фенилгидразина и нитрита натрия:

$C_eH_5NHNH_2HCl + NaN0_2$ $C_eH_5NHNHNO + NaCl + H_20$. Полученное вещество $C_eH_5NHNHNO$ во всех отношениях сходно с нитрозоаминами (дает реакцию Либермана с фенолом и крепкой серной кислотой). Фишер показал, что это вещество имеет строение фенилнитрозогидразина:

$$C_6H_5\text{-}N\text{-}NH_2. \text{ i}$$
$$NO$$

При действии разбавленного раствора щелочи происходит распад фенилнитрозогидразина с образованием диазобензолимида Грисса (фенилазида)

$$C_вH_5 — N — NH_2 —> C_eH_5N_3 + H_20.$$
$$I$$
$$NO$$

Этот способ, предложенный Фишером, является общим для получения алкил- и арилазидов.

Одновременно Фишер предложил способ получения органических азидов путем осторожного окисления моноарилгидрази- нов. Так был приготовлен фенилазид в результате окисления фенилгидразина окисью ртути или йодом в растворе едкого калия. Вюрстер [303] предложил для этой цели перекись водорода. Позднее Тильден и Миллор [269] несколько видоизменили способ Фишера. Вместо азотистой кислоты они действовали на фе- нилгидразин хлористым нитрозилом C1NO; при этом не образовывался промежуточный продукт в виде нитрозосоединения, а непосредственно получался фенилазид.

Фишер указал еще два общих способа получения органических азидов.

1. Если азотнокислый или сернокислый диазобензол смешать с хлористоводородным фенилгидразином (в холодном водном растворе), то жидкость очень скоро мутнеет от выделившегося диазо- бензолимида (фенилазида) и в растворе появляется солянокислый анилин:

$$C_eH_5N_2N0_3 + C_eH_5NHNH_2HCl \text{ -v -V } C_eH_5N_3 + C_eH_5NH_2HCl + HN0_3.$$

2. При взаимодействии гидрокисламина с солями фенил- диазония с введением в реакционную среду раствора соды образуются соответствующие органические производные азотистоводородной кислоты.

Например,

$$C_6H_5N_2 \bullet HSO_4 + NH_2OH — -\wedge C_6H_5N_3 + H_2SO_4 + 4H_2O.$$

Вскоре после сообщения Курциуса о получении им азотистоводородной кислоты и ее солей Нельтинг и Мишель разработали новый способ получения органических азидов [203]. Они указали, что если к раствору диазосоединения в серной кислоте прибавить раствор азида натрия или азотистоводородной кислоты, то начинается выделение азота и получается соответствующий азоимид

$$C_6H_5N_2\text{-}HSO_4 + HN_3 \text{ -V -VCEHJN,} + H_2SO_4 + N_2.$$

В дальнейшем метод Нельтинга и Мишеля был широко использован Форстером и Фирцом в ряде работ [118 и др.], посвященных синтезу органических азидов.

Несколько отличается от изложенных выше способ получения азидов органических соединений заменой подвижного атома галогена азидной группой. Так, например, при действии азида на

трия на хлорангидрид кислоты RCOC1 получается соответствующий органический азид

$$RCOC1 + NaN_3\ NaCl + RCON_3.$$

Воздействуя азидом натрия на соответствующие галоидные соединения, можно получать различные алифатические и ароматические азиды—азидокарбонильные соединения, азидонитросоединения, азидоамины, азидонитрилы, азидоэфиры и азидо- гидрины. Шрадер в 1917 г., действуя водноспиртовым раствором азида натрия на спиртовой раствор пикрилхлорида, получил пикрилазид $C_eH_2\ (NO_a)_3N_s$ [232].

Аналогичным путем Турек, исходя из тринитротрихлор- бензола, получил тринитро'триазидобензол [274]:

$$C_e(N0_2)_3Cl_3 + 3NaN_3\ 3NaCl + C_e(N0_3)_3(N_3)_3.$$

Подвижность галогена может быть активирована нитрогруппой или карбонильной группой, находящейся в положении, смежном с галогеном. Так, из тетрахлорбензохинона можно получить тетраазидобензохинон [243]

O O

C C NaN. N3 N₃

I 1 N0 N

C C 3'

1 1

O

Замещение галогена, активированного азометиновой связью, может сопровождаться замыканием кольца в изомерный тетразол; иногда промежуточный азид Oудается выделить [251]:

CI N₃

· — C = N — N = CH — Ar N. · — C = N — N = CHAr.

зометиновая связь в гетероциклах с гетероатомом азота также вышает подвижность галогена, который может быть замещен уппой N_3 [58].

В 1952 г. было указано на возможность образования алкиладов путем присоединения азотистоводородной кислоты к изорованной двойной связи углерод—углерод [229]. Сопряжение с рбонильной группой или нитрогруппой значительно облегчает исоединение

$$CИ_2 = CHCHO\ N_3CH_2CH_2CHO.$$

При взаимодействии азотистоводородной кислоты и а-винил-пиридина был получен а-пиридин-этилазид [287]:

CH, —CH.N,.
CH = CH3

N N

Пока не удалось получить соответствующие винилазиды путем присоединения азотистоводородной кислоты к ацетиленовой связи.

Свойства органических азидов

По Курциусу, органические азиды общей формулы RN_3 можно в основном разделить на две большие группы. Первая группа охватывает только азиды кислот о(эщей формулы $RCON_3$, где группа — CON_3 непосредственно соединена с углеродом. Эти азиды при химических превращениях способны к перегруппировке Курциуса 22 с сохранением азидной группы. Вторая группа объединяет органические азиды, не способные к подобной перегруппировке. Курциус назвал их «устойчивыми азидами». Характерной особенностью «устойчивых азидов» является то, что их химическое превращение сопровождается выделением молекулы азота с образованием ненасыщенной группировки R—N = , которая вступает в дальнейшие реакции. К этой группе принадлежат алкил- и арилазиды, сульфоназиды, а также карбоназиды с группой — CON_3, присоединенной не к углероду, а к азоту или кислороду, не способные к перегруппировке Курциуса [50].

В дальнейшем, характеризуя реакционную способность органических азидов, приводится вторая группа, т. е. так называемые устойчивые азиды.

Большинство органических азидов чувствительно к свету. Так, ультрафиолетовое облучение ряда азидодифенилов привело к образованию (с хорошим выходом) соответствующих карбазолов [240]. К сожалению, в литературе очень мало данных по изучению распада органических азидопроизводных под действием ультрафиолетовых лучей.

Термическая стойкость органических азидов различна в зависимости от их строения и условий испытания. Так, метил- и этилазиды — вещества стойкие при комнатной температуре, но разлагаются со взрывом при быстром нагревании; например, метилазид при нагревании может разлагаться на азотистоводородную кислоту и этилен [240]

$$2CH_„N_3 \text{ -v } 2HN, + C_9H_d.$$

22 Превращение азидов кислот в эфиры изоциановой кислоты с выделением азота называется перегруппировкой Курциуса.

По другим источникам [177], при распаде метилазида выделяется азот, азотистоводородная кислота, аммиак, гексаметилен-тетрамин, этан и этилен. В продуктах распада этилазида, нагретого до 230° С, были найдены азот, азотистоводородная кислота, этилен, бутан, этилендиамин. Условия термического распада алкилазидов в значительной степени зависят от степени чистоты продукта.

Арилазиды термически более стойки, чем алкилазиды. Однако присутствие в арилазидах в ортоположении к азидной группе других функциональных групп часто снижает их стойкость.

Обычно пиролиз ароматических азидов происходит с умеренным выделением азота. Большинство ароматических азидов разлагается при 150—200° С. Берто сообщил [51], что фенилазид при нагревании в высококипящей жидкости до 160° С превращается в азобензол и анилин.

Интересная реакция обнаружена Цинке [304] применительно к нитропроизводным ароматических азидов, имеющих нитрогруппу в о-положении к азидной группе. Так, о-нитрофенилазид при 85—90° С теряет азот с образованием бензофуроксана

NO_2, N_3 $\xrightarrow{90°C}$ $=N(\rightarrow O)$, O, $=N$ $+ N_2$.

При нагревании 1,3-диазидо-4-6-динитробензола легко освобождается одна молекула азота с образованием 1-азидо-6-нитробензофуроксана

N_3, O_2N, N_3, NO_2 $\rightarrow$ $N:$, O_2N, $N \rightarrow O$, $N - O$

Второе кольцо фуроксана, по-видимому, образоваться не может.

При нагревании до кипения в безводных растворителях (ксилоле, бензоле и др.) и сушке пикрилазида при температуре 50—70° С идет процесс внутримолекулярного окисления с образованием динитробензофуроксана [282]:

Турек [274] определял стойкость пикрилазида по количеству азота, выделяющегося при данной температуре в течение известного времени. Опыты проводили» в растворе (четыреххлористом углероде) при 61 и 76,5° С и в кристаллах при 50° С; результаты показаны ниже:

Температура, °С	61	76,5	50
За 1 ч разложилось вещества, %	13,6	58,98	0,05

Продуктом распада 1, 3, 5-триазидо-2, 4, 6-тринитробензола является бензотрифуроксан

Органические азиды легко восстанавливаются до аминов. В качестве восстанавливающих средств можно применять цинк и уксусную кислоту, олово и соляную кислоту, цинк и серную кислоту, амальгаму алюминия во влажном эфире, металлический натрий в спирте. С успехом применяли сульфид натрия, сульфид аммония, хлористый титан и хлористое олово, гидрид литийалюминия, гидразин и другие восстановители.

Известны также реакции каталитического восстановления азидов до первичных аминов. Для этой цели обычно используются два катализатора — окиси палладия и платины. Характерные черты этого процесса — мягкие условия реакции и хорошие выходы продуктов.

Органические азиды взаимодействуют с минеральными кислотами. Реакция между алифатическими азидами и концентрированной серной кислотой часто бывает очень бурной. Так, например, при действии крепкой серной кислоты на симметричный бисазидоэтан $N_3CH_2CH_2N_3$ обильно выделяется газ, иногда со взрывом [229]. Концентрированная серная кислота разлагает азид уксусной кислоты $NgCH_2COOH$ с выделением азота. Концентрированная серная кислота мгновенно разлагает азид ацетона с выделением азота.

Аналогичное явление наблюдается при действии концентрированной H_2S0_4 на некоторые ароматические азиды. Так, при действии серной кислоты (плотностью 1,84) на ж-бисазидобензол происходит взрыв.

При нагревании фенилазида с соляной кислотой он переходит в смесь изомерных о- и л-хлоранилинов. Азотная кислота (плотностью 1,4) способна нитровать азиды (фенилазид); с концентрированной азотной кислотой (плотностью 1,5) реакция взаимодействия проходит более энергично.

Азидогруппа в алкилазидах более стойка по отношению к действию щелочей. Даже крепкая щелочь при повышенных температурах не может разрушить ряд алкилазидов.

Гораздо успешнее проходит щелочной гидролиз с активированными ароматическими азидами. Едкий калий легко превращает о-нитрофенилазид и л-изомер (но не мета) в соответствующий фенол [118]. Небольшие количества азида натрия были обнаружены при реакции между едким натрием и 2, 4, 6-трибромфенилазидом [204]. Замещению также способствует азометиновая связь.

Гидразиндикарбоназид

Гидразиндикарбоназид $NgOCHNNHCON_3$ (ГДКА) впервые был получен Штолле [252] в 1910 г., но из-за несчастного случая при работе с ним исследование было прекращено.

Кестинг [172], изучая карбогидразид $CO(NHNH_2)_2$, нашел, что при диазотировании его, наряду с карбазидом $CO\ (N_3)_3$, образуется до 20% ГДКА. Их можно разделить, если диазотиро- вание вести под слоем бензина при взбалтывании; тогда карбазид растворяется в бензине, а гидразиндикарбоназид остается в водном слое, из которого его можно извлечь эфиром.

ГДКА очень хорошо растворяется в эфире, хорошо — в спирте, ацетоне, мало — в воде и бензоле и не растворяется в хлороформе и бензине; негигроскопичен. При медленном нагревании ГДКА плавится около 150—152° С с разложением. При быстром нагревании взрывается. Вещество нелетучее, с первичными и вторичными аминами вступает во взаимодействие с выделением азотистоводородной кислоты. ГДКА — инициирующее ВВ; к удару менее чувствителен, чем гремучая ртуть. Для детонации литого тротила (в гильзе капсюля) требуется 0,25 гидразиндикар-

боназида. К сожалению, в литературе почти отсутствуют данные по характеристике взрывчатых свойств ГДКА.

Исходным продуктом для получения ГДКА является карбогидразид $CO(NH—NH_3)_2$. Для его получения 120 г диэтилугольного эфира и 104 г гидразингидрата (99%) нагревают два дня с обратным холодильником на водяной бане, потом в течение нескольких часов медленно отгоняют спирт и окончательно на масляной бане отгоняют воду и неизменный диэтилугольный эфир. Выход карбогидразида получается 70% теоретического. 9 г карбогидразида, растворенного в 60 г воды, и 14 г нитрата натрия, растворенного в небольшом количестве воды, помещают в круглодонную колбу и туда приливают 100 мл бензина (температура кипения 98° С). Затем при хорошем охлаждении льдом и взбалтывании прибавляют 14 мл соляной кислоты (плотностью 1,185); происходит очень энергичная реакция. Когда она закончится, колбу оставляют на короткое время при нормальной температуре. Удалив слой бензина, золотисто-желтый водный раствор обрабатывают эфиром (экстрагирование). По испарении эфира выпадает белый порошок гидразиндикарбоназида.

В качестве промежуточного продукта при диазотировании карбогидразида, вероятно, образуется гидразиндикарбонгидразид:

$$2CO(NH — NH_2)_3\ (NH_2 — NH)OCNH —$$

$$— NHCO(NH — NH_2) + NH_2 — NH_3;$$

$$NH_3NHOCNH — HNCONHNH_3 + + 2HONO\ N3OCNHNHCON3 +$$

$$4H_30,$$

полученный гидразин вступает в реакцию с азотистой кислотой с образованием азота и закиси азота:

$$NH_2 — NH_2 + HONO -»- HN_3 + 2H_30;$$

$$HN_3 + HONO -»- H_30 + N_30 + N_2.$$

Циануртриазид

Циануртриазид C_3N_{12} был впервые получен в 1907 г. Фингером [113]. Он приливал к спиртовому раствору гидразингидрата раствор цианурхлорида в ацетонитриле; после небольшого нагревания растворов выделялся белый осадок циануртригидразида

$$(CNCl)a + 3NH_2 — NH_3 -»- (CN)g(NH — NH_2)_3 + 3HC1.$$

Циануртригидразид очень легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и ледяной уксусной кислоте. При обработке раствора циануртригидразида в соляной кислоте раствором нитрита натрия образуется белое вещество, растворяющееся в эфире, состава C_3N_{12}—циануртриазид:

$$(CN)g(NH — NH_3)_3 + 3NaN0_2 + + 3HC1 -»- 3NaCl + CgNgfNgJg +$$

$$6H_20.$$

Полученное вещество C_3N_{12} Фингер всесторонне не исследовал. Он лишь указал, что при нагревании продукт сильно взры-

вается, при омылении едким калием выделяет азотистоводородную кислоту.

В 1921 г. Отт и Озе [209] повторили работу Фингера и нашли, что азидирование второй и, в особенности, третьей гидразиной группы идет очень трудно; даже изменяя условия опыта, им не удалось получить этим путем чистого циануртриазида.

Тогда Отт и Озе применили другой способ — обменное разложение цианурхлорида с азидом натрия:

$$C3N3CI3 + 3NaN_3\ 3NaCl + C_3Ы_3(Ыз)з.$$

Если в сильно разбавленный водный раствор азида натрия внести цианурхлорид, то тотчас начинается реакция со слабым разогреванием; при этом выпадает осадок циануртриазида. Цианурхлорид необходимо вносить небольшими порциями, иначе масса комкается и становится чувствительной к механическому воздействию.

По указанию Отт и Озе, циануртриазид лучше осаждать в водноацетонной среде. Тогда можно применять большие порции циану рхлорида и его выход будет выше (до 95%).

В 1934 г. Велер и Рот [301] предложили следующий способ приготовления циануртриазида: 4 г цианурхлорида растворяют в 40 мл ацетона, фильтруют и приливают по каплям при взбалтывании в охлажденный (0° С) раствор 6 г азида натрия в 40 мл воды. Полученный продукт отфильтровывают и промывают спиртом с эфиром. Для окончательной очистки продукт снова растворяют в ацетоне (13 г сырого продукта в 100 г ацетона), быстро фильтруют и вливают по каплям в 250 мл ледяной воды. После отфильтровывания промывают спиртом с эфиром и высушивают между листами пропускной бумаги. Температура плавления продукта 94,5° С.

При испарении ацетонного раствора получаются крупные кристаллы, очень чувствительные к механическому воздействию, поэтому нужно стремиться кристаллизацию проводить как можно быстрее.

При получении циануртриазида наиболее трудоемко и неприятно приготовление исходного продукта — цианурхлорида.

Велер и Рот рекомендуют пользоваться известной реакцией взаимодействия хлора с синильной кислотой:

$$3HCN + 3C1_2\ \wedge\ 3CNC1 + 3HC1,\ 3CNC1\ C3N3CI3.$$

Для этого 500 г хлороформа, содержащего один кристаллик йода, насыщают хлором при 0° С и медленно по каплям из капельной воронки с оттянутым концом приливают 100 г безводной синильной кислоты, после чего пропускают хлор для удаления хлористого водорода и оставляют на ночь. Затем 5—10 мин кипятят с обратным холодильником для удаления хлористого водорода и фильтруют через вату для отделения от белого нерастворимого вещества, после чего при 60—75° С отгоняют хлороформ до появления белого тумана летучего цианурхлорида. Выход

цианурхлорида 60 г. При повторном употреблении бывшего в работе хлороформа выход значительно меньше.

Джемс [5] разработал способ получения цианурхлорида, по которому вместо синильной кислоты рекомендуется применять метилтиоцианат CH_3SCN. По Джемсу, через 100 г охлажденного чистого метилтиоцианата в течение 5 ч пропускают газообразный хлор, после чего колбу неплотно закрывают и оставляют на несколько часов. Полученные кристаллы отфильтровывают, сушат на фильтровальной бумаге и очищают кристаллизацией из горячего хлороформа:

$$3CH_3SCN + 11C1_3 \wedge C3N3CI3 + 2CSC1_4 + CSC1_2 + 9HC1.$$

Температура плавления цианурхлорида 147° С; выход около 95% теоретического.

В 1952 г. был предложен метод получения циануртриазида при непосредственном взаимодействии раствора хлорциана в ацетоне с водным раствором азида натрия [195]:

$$3C1CN + 3NaN_3 \text{ -»- } 3NaCl + C_3N_3(N_3)_3.$$

Циануртриазид — кристаллическое вещество, плотностью 1,71 при 13° С, легко растворяющееся в спирте при нагревании и трудно — на холоде; в ацетоне легко растворяется даже на холоде. При продолжительном нагревании при 100° С циануртриазид не разлагается. При длительном нагревании при 150— 160° С взрывается, часть вещества сублимируется. При 170— 180° С циануртриазид взрывается через короткое время без существенного разложения. Температура вспышки циануртриазида около 200° С (Каст, Гайд).

При нагревании (50° С) с децинормальным раствором едкого натрия в течение нескольких минут происходит процесс омыления; получается натриевая соль циануровой кислоты и азид натрия.

Каст и Гайд [169] исследовали свойства циануртриазида, гремучей ртути и азида свинца. Гигроскопичность (над водой под колоколом) оказалась наибольшая у циануртриазида и наименьшая у азида свинца; то же относится и к чувствительности к удару. Циануртриазид в виде крупных кристаллов, полученных кристаллизацией из спирта, взрывается даже при прикосновении. У Каста и Гайда был даже случай взрыва при сливании

спирта с кристаллами цианууртриазида вследствие трения их между собою.

Очень серьезный недостаток цианууртриазида — летучесть, заметная уже при температуре около 30° С. Это может отразиться на безопасности при обращении с цианутриазидом во время сушки и на качестве готовых капсюлей при их хранении. Для устранения потерь цианууртриазида во время сушки необходимо вести ее при пониженной температуре в вакууме. Что же касается улетучивания его из готовых изделий, то приходится покрывать поверхность капсюля каким-либо защитным слоем, например, тонкой пленкой коллодия.

Теплота образования — 219 ккал/моль, теплота взрыва 232,5 ккал/моль. Скорость детонации цианууртриазида больше, чем гремучей ртути и азида свинца. По данным Каста и Гайда, скорость детонации для плотности 1,15 составляет 5545 м/с; для плотности 1,54—7500 м/с.

Заслуживает внимания высокий фугасный эффект циануртриазида. Испытания, проведенные в малой свинцовой бомбе, дают раздутие для гремучей ртути 26 мл, для цианууртриазида — 131 мл [185].

По своей инициирующей способности цианууртриазид не уступает азиду свинца. Опыты Кестера [175] дают следующую характеристику цианууртриазида (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Вторичное ВВ	Предельный заряд, г	
	цианууртриазида	азида свинца
Тетрил	0,02	0,02—0,03
Тротил	0,07	0,1
Ксилил технический	0,16	0,27

Кестер указывает, что цианууртриазид сравнительно легко перепрессовывается, и оптимальное давление при его прессовании около 200 кгс/см^2.

Большой интерес представляет вопрос о строении циануртриазида. Отт и Озе дают следующую формулу его строения:

$$
\begin{array}{ccc}
 & N - C & N_3 \\
N_3 - C & & N \\
 & N = C & \\
 & & N_3
\end{array}
$$

или измененную формулу циануртетразола

■ N — N
c /
■ N —N'   N —N
N
• N — C   ■ C = N
■N<   N = N.

В 1932 г. Винхаус и Циль [291] опубликовали работу, где вопрос строения циануртриазида разрешается следующим образом. Еще в 1913 г. авторы установили, что при каталитическом гидрировании двойных и тройных связей, связывающих азот, как, например, в группах

/ N   /N   /N
- N
N   O
м

два атома азота заменяются двумя атомами водрода. Таких реакций изучено довольно много. В качестве примера можно привести следующие:

$$NaN_3 + H_2 \wedge NaNH_2 + N_3;$$

$$C_6H_5Ng + H_2 + C_6H_5NH_2 + N_a;$$

$$CHgNg + H_2\text{-}\wedge CH_3NH_2 + N_a.$$

Так как каталитическое гидрирование циануртриазида происходит по реакции $C_3N_{l3} + 3H_S$ *СяНйК* $3N_;$ т. е. сопровождается выделением азота и образованием меламина [147

NH3
'C
N
C — NHo
\ N
H,N — C
• N'

представляющего собой продукт замещения двух атомов азота в азидных группах циануртриазида двумя водородными атомами, то структура этого соединения, соответствующая азидной форме, делается более вероятной.

Трудно допустить, чтобы тетразоловое кольцо так легко отщепляло два атома азота. Если бы это и произошло, то сначала обра

зовался бы изомеламин, который затем должен был превратиться в меламин.

Таким образом, по Винхаусу и Цилю циануртриазид должен иметь следующую формулу строения (см. ссылку 174):

N = N= N

/

ˣч

N

C.

N = N = N / +ˣ N = C — N = N = +N .

В Германии в 1919 г. был взят патент [126] на применение циануртриазида в качестве инициирующего взрывчатого вещества; в нем приводятся следующие преимущества циануртриазида по сравнению с азидом свинца и гремучей ртутью: 1) отсутствие в молекуле циануртриазида тяжелых или благородных металлов; 2) неядовитость; 3) нечувствительность к влаге и свету и 4) способность плавиться при температуре, позволяющей снаряжать им капсюли-детонаторы путем простого нагревания на водяной бане.

Ввиду высокой летучести циануртриазида трудно предполагать, что он найдет широкое применение для снаряжения капсюлей-детонаторов. Кроме того, следует отметить, что хотя сам циануртриазид не обладает ядовитыми свойствами, однако исходные продукты для его производства — синильная кислота, хлорциан и цианурхлорид — весьма неприятны по своему физиологическому действию.

2,4-динитро-1,3,5-триазидобензол

N_3

/ \

^NO,

N,,

N..

NO_2

В работе Турека по тринитроазидобензолу [274] указывается на получение динитротриазидобензола нагреванием в течение 20—30 мин раствора динитротрихлорбензола и азида натрия в ацетоне. После охлаждения раствор вылили в воду; при этом выделилось масло стального цвета, которое очень скоро затвердело. Выход сырого продукта после высушивания 4,8 г из 5 г динитротрихлорбензола.

Продукт очищали растворением в минимальном количестве ацетона и последующим выливанием раствора в спирт; при этом

получались желтые тонкие иглы (2 г) с температурой плавления 105° С. После двухкратной кристаллизации был получен продукт, плавившийся при 116—117° С.

При плавлении динитротриазидобензол разлагается с выделением азота и образованием бензазидодифуроксана.

Турек определял стойкость динитротриазидобензола по количеству азота, выделяющегося при данной температуре в течение известного времени. Опыты проводили в растворе четыреххлористого углерода при температуре 61 и 76,5° С (навеска взятого вещества 0,2 г в 20 мл четыреххлористого углерода) и в кристаллах при 50° С (навеска 1 г). Результаты опытов следующие:

Температура, °С	61	76,5	50
За 1 ч разложилось вещества, %	7,02	38,2	0,1040—0,5198

Из полученных данных Турек определил энергию активации динитротриазида, равную 25,3 ккал.

Чувствительность к удару, определявшаяся на копре с падающим грузом 2 кг, характеризуется работой удара 0,22 кгс-м/см^2.

2,4,6-тринитро-1,3,5-триазидобензол *

N_3

O_2N/ NO_2

N_3\ /N_3

NO_2

Был получен Туреком [274] действием спиртового раствора азида натрия на спиртовой раствор тринитротрихлорбензола. Тринитротрихлорбензол Туреком был получен по следующей схеме:

NH_3HCl NH_2

/ \ Cl_2 Cl Cl H_2SO_4 Cl - Cl HNO_3, $H_2SO_4+SO_3$

Cl

NO_2 Cl Cl Cl NaN_3 NO_2 N_3 N_3

O_2N /NO_2 O_2N NO_2

Cl

NO_2

Суспензия в хлороформе, сероуглероде или четыреххлористом углероде. Выход промытого спиртом и водой и высушенного продукта составляет около 70% теоретического. Продукт очищается кристаллизацией из хлороформа (высаживанием водой) и после сушки получается в виде зеленовато-желтых кристаллов с температурой плавления 128—130° С с разложением.

Тринитротриазидобензол хорошо растворяется в ацетоне, плохо в спирте и совершенно не растворяется в воде. Вещество негигроскопично [23]; вода на него не действует. При обыкновенной температуре тринитротриазидобензол на металлы не действует. На свету цвет его меняется, вероятно, на поверхности продукт переходит в бензотрифуроксан.

Плотностьтринитротриазидобензола 1,8054. При поджигании на воздухе горит с блестящим пламенем без дыма, слабо спрессованный в металлической оболочке при нагревании взрывается.

По данным Шмидта {231], теплота образования — 810 ккал/кг.

По данным Турека, тринитротриазидобензол менее чувствителен к удару, чем гремучая ртуть.

При испытании в бомбе Трауцля (10 х 10 см) найдено, что если фугасность ТЭНа взять за 100, то фугасность тринитротриазидобензола будет около 90, тетрила 70, гремучей ртути 23 и азида свинца 16.

По Туреку, тринитротриазидобензол обладает хорошей инициирующай способностью (в чистом состоянии). Для детонации 1 г тротила, запрессованного в капсюльную гильзу под давлением 500 кгс/см^2, необходимо 0,02 г тринитротриазидобензола, запрессованного под давлением 300 кгс/см^2. Минимальный заряд для детонации тетрила 0,01 г. Следует отметить, что тринитротриазидобензол легко перепрессовывается.

Для того чтобы сделать продукт сыпучим (в случае применения его для валового производства), Турек рекомендует влажный тринитротриазидобензол смешивать с надлежащим количеством воды, к массе прибавлять 5—15% амилацетата и массу хорошо разминать. Воды должно быть столько, чтобы масса легко зернилась обычным способом.

У тринитротриазидобензола имеется крупный недостаток. Подобно другим азидам, имеющим нитро- и азидогруппу в ортоположении, тринитротриазидобензол выделяет при нагревании азот

$$C_6(N_3)_3(N0_2)_3 + 3N_3 + C_6N_60_6.$$

23 По данным [112], при хранении навески тринитротриазидобензола в течение 40 сут при 100%-ной относительной влажности воздуха масса ее увеличилась на 1,35%. i

По Туреку, при обыкновенной температуре выделение азота ничтожно; при 50° С в течение нескольких месяцев нельзя было констатировать выделения окислов азота; их не наблюдается даже при 100° С. Вещество выдерживает пробу Абеля при 80° С в течение 70 мин. Выделение азота пропорционально времени и ускоряется с повышением температуры; при этом не образуются продукты, которые могли бы каталитически ускорять реакцию. Для изучения разложения тринитротриазидобензола при нагревании Турек провел ряд исследований. Навеску продукта в чашечке, слегка прикрытую крышкой, нагревали при данной температуре; при этом определяли потерю массы: при 20° С за 1000 сут потеря была не более 0,6%, при 35° С — почти в 10 раз больше, при 50° С—почти в 100 раз больше, чем при 20° С; соответственно возрастало содержание бензотрифуроксана. При нагревании при 100° С в течение 14 ч тринитротриазидобензол теряет 25,68% в массе и полностью переходит в бензотрифуроксан.

Распад при нагревании — серьезный недостаток тринитротриазидобензола как инициирующего ВВ. Если принять во внимание, что для его приготовления необходимо иметь азид натрия, который идет для приготовления хорошего инициирующего ВВ — азида свинца, а также учитывая сложность получения тринитротрихлорбензола, то напрашивается вывод, что тринитротриазидобензол не представляет практического интереса, как инициирующее вещество для снаряжения обычных капсюльных изделий.

Рогинский и Андреев [27] на основании данных Турека относительно процесса разложения тринитротриазидобензола при 35, 50 и 100° С определили теплоту активации при его распаде в 32,3 ккал.

Металлические производные органических азидов

В 1933 г. в США был опубликован патент [279], в котором в составы для капсюлей-воспламенителей предлагается вводить свинцовую соль динитроазидофенола. В патенте указывается, что по бризантности это вещество лежит между гремучей ртутью и азидом свинца, а по чувствительности к удару и трению соответствует гремучей рути. Авторы патента рекомендуют несколько рецептур.

В последующие годы были взяты патенты [64], в которых в качестве составляющей капсюльных составов участвуют свинцовые соли динитроазидофенолов.

OMe

4 N.

Соли нитроазидофенола

NO,

Все соли моиоиитроазидофенола не обладают инициирующей способностью: имея ряд свойств, характерных для инициирующих взрывчатых веществ (легкую воспламеняемость от луча огня, высокую чувствительность к удару и трению), они не способны вызывать детонацию вторичного заряда; однако добавление к ним сотых долей грамма азида свинца достаточно, чтобы вызвать детонацию вторичного заряда.

(Же

N0,

Соли динитроазидофенол

NO_2

Реакция образования натриевой соли динитроазидофенола протекает по схеме

O
I! '

ONa

$$O_3N \quad N_2 + NaN_3 \longrightarrow N_2 + O_2N$$

N,,.

NO_2

NO,

Полученный раствор натриевой соли динитроазидофенола может быть использован для получения других солей динитроазидофенола.

Свинцовая соль динитроазидофенола

$[C_6H_2(NO_2)_2N_3O]Pb$

К ацетонному раствору натриевой соли динитроазидофенола (ДНАФ) при 25—30° С приливают по каплям необходимое по реакции количество 10%-ного раствора азотнокислого свинца. Темно-красный раствор натриевой соли становится коричневым и из него по охлаждении выпадает светло-коричневый осадок свинцовой соли ДНАФ. Осадок отфильтровывают, промывают на воронке водой и сушат при 40° С; выход до 97% теоретического количества.

Свинцовую соль можно получать и из спиртового раствора, но в этом случае требуется большое количество спирта.

Свинцовая соль — светло-коричневый порошок, не растворяется в холодном ацетоне, спирте, бензоле и воде; при нагревании растворимость в воде несколько повышается. В минеральных кислотах свинцовая соль ДНАФ разлагается с образованием

Динитроазидофенола; при действии концентрированной серной кислотой взрывается.

Аналогичным путем был получен ряд других солей. Инициирующей способностью они не обладают. Свойства их приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Соль динитроазидофенола	Чувствительность к у,гару		а с т Температура ки, °С (5с)	Бризантность		Количество азида свинца, достаточное для детонаци! 1, г
	высота, мм	груз, г		песочная проба	на свинцовой пластинке	
Свинцовая	220	699	144	40,2		0,003
Серебряная	23 35 30	699 699	158 140	43,8	Полного пробития 4-мм пластинок нет	0,001
Ртутная		699	139	33.4		0,001»
Медная				45.5		0,01
Бариевая	205	1258	179	40,5		0,005
Натриевая	Отказы при высоте 600	2258	188	42,4		0,005
Азид' свинца	375	699	320	–	–	–
Тетрил	–	–	–	55,3	–	–

Хотя соли динитроазидофенола не могут найти применения как самостоятельные инициирующие взрывчатые вещества для снаряжения капсюлей-детонаторов, однако не исключается возможность их применения для изготовления ударных и воспламенительных составов.

2, 3, б-тринитро-п-азидофенолят натрия (ТНАФН)

ON a

0_2N

NO_2 NO_2

N*

Получен при взаимодействии тринитродиазофенола с азидом натрия. Температура вспышки 154° С (с 5-секундной задержкой). Чувствительность к удару характеризуется работой удара

0,08 кгс-м/см^2. По восприимчивости к лучу огня ТНАФН превосходит ТНРС, термически малостоек, обладает инициирующей способностью, но легко перепрессовывается. Минимальный заряд по тетрилу (500 кг/см^2) в условиях испытания без чашечки: без подпрессовки равен 0,15 г, при давлении 100 кгс/см^2 равен 0,20 г, при давлении 300 кгс/см^2 равен 0,40 г.

2, 3, 6-тринитро-п-азидофенолят свинца

O

NO_2 O_2N

Pb

\ /

NO_2

N_3

Впервые получен действием водного раствора азотнокислого свинца на водный раствор натриевой соли тринитроазидофенола при температуре до 30° С. Осадок на фильтре промывали водой, эфиром и сушили при 40° С. Выход получали 77—78% теоретического.

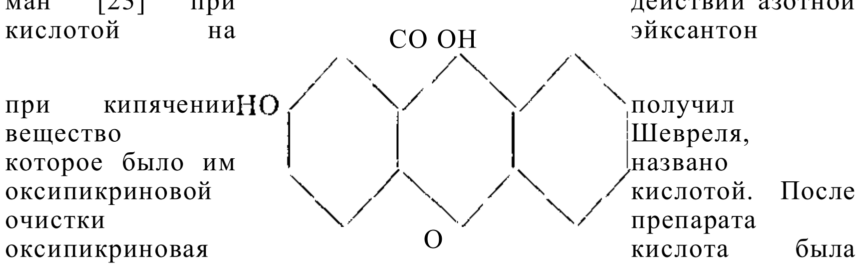
Свинцовая соль — мелкий порошок от светло-коричневого до оранжевого цвета, растворяется в ацетоне, спирте, не растворяется в эфире, бензоле, хлороформе, плохо растворяется в воде; термически малостойкий (в о-положении азидная и нитрогруппы). Температура вспышки 174° С. Минимальный заряд по тетрилу (500 кг/см^2) в условиях прессования без чашечки: без подпрессовки 0,2 г, при давлении 100 кгс/см^2 равен 0,3 г, при давлении 300 кгс/см^2 равен 0,4 г. По восприимчивости к лучу огня свинцовая соль подобна ТНРС.

Глава 3

СТИФНИНОВАЯ КИСЛОТА И СТИФНАТЫ

3.1. ОТКРЫТИЕ СТИФНИНОВОЙ **кислоты**

В 1808 г. Шеврель [17] при обработке азотной кислотой красящего экстракта из древесины фернанбукового дерева получил вещество, подобное пикриновой кислоте. В 1846 г. Эрдман [23] при действии азотной кислотой на эйксантон



и эйксантиновую кислоту *

CO OH

HOOCCH [CHOH]$_3$ CHO —
O

при кипячении получил вещество Шевреля, которое было им названо оксипикриновой кислотой. После очистки препарата оксипикриновая кислота была получена в виде почти бесцветных или светло-желтых игл.

Почти одновременно с Эрдманом Бетгер и Билль [13], обрабатывая азотной кислотой различные смолы и водные экстракты фернанбукового, сандалового и желтого дерева, также получили вещество, аналогичное приготовленному Шеврелем; вследствие его вяжущего вкуса и по аналогии с пикриновой кислотой они

назвали его стифниновой кислотой (тринитрорезорцином). В дальнейшем были найдены другие экстракты и смолы, из которых нитрованием также получалась стифниновая кислота.

Природа стифниновой кислоты долгое время оставалась неясной. Лишь в 1852 г. Вагнер [84], изучая пироморинодубиль- ную кислоту (растворимый в воде пигмент желтого дерева) и принимая ее за пирокатехин, высказал мнение, что стифниновая кислота относится к числу соединений, аналогичных производным пирокатехина.

В 1871 г. Шредер [61а] в работе, посвященной стифниновой кислоте, привел данные по изучению продуктов нитрации пирокатехина и гидрохинона. Предпринятые им попытки получить стиф- ниновую кислоту из пирокатехина и гидрохинона не увенчались успехом. В результате исследований Шредер, исходя из наличия резорцина в экстрактах и смолах, нитрованием которых получалась стифниновая кислота, высказал предположение, что исходным продуктом для получения стифниновой кислоты должен быть резорцин. Одновременно со Шредером условия получения тринитрорезорцина из резорцина изучал Стенгоуз [66]. Шредер экспериментально доказал идентичность оксипикриновой кислоты и тринитрорезорцина, полученного Стенгоузом.

Способы получения стифниновой кислоты можно разделить на две основные группы: к первой группе относятся синтезы, в основе которых лежит использование в качестве исходного продукта резорцина и его производных, ко второй — синтезы, основанные на получении стифниновой кислоты из нитро- и галоидопроизводных бензола, нитро- и галоидопроизводных бензойной кислоты, нитро- и аминопроизводных бензола, производных бензохинона и эфиров стифниновой кислоты.

3.2. ПОЛУЧЕНИЕ СТИФНИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РЕЗОРЦИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Впервые синтез тринитрорезорцина из резорцина был осуществлен Стенгоузом [66], причем он исследовал способ получения тринитрорезорцина путем нитрования резорцина в твердом виде и в виде водного раствора. В первом случае мелкоизмельченный резорцин растворяли при перемешивании в хорошо охлажденной азотной кислоте плотностью 1,38—1,40. Нитрование доводили до конца постепенным приливанием полученного раствора (при охлаждении и перемешивании) к концентрированной серной кислоте плотностью 1,84. При осторожном нагревании реакционной массы стифниновая кислота выпадала в осадок. Выход стифниновой кислоты был небольшой, так как значительная часть резорцина окислялась. При изучении условий получения тринитрорезорцина из водного раствора резорцина Стенгоуз вводил водный раствор резорцина небольшими порциями в азотную кислоту плотностью 1,45 при температуре —10° С. Полученный

"раствор подвергали действию концентрированной серной кислоты, охлажденной до —10° С, и после выдержки 15—-20 мин в охладительной смеси всю реакционную массу выливали в холодную воду; при этом выделялось немного стифниновой кислоты.

Работы Стенгоуза убедительно показали, что при прямом нитровании резорцина вследствие наличия в нем двух гидроксильных групп, активирующих бензольное ядро, происходят глубокие окислительные и осмолительные процессы.

В дальнейших исследованиях изучались условия, повышающие сопротивляемость молекулы резорцина окислению.

Мерц и Цеттер [48] продолжили разработку способов получения стифниновой кислоты из резорцина. Их способы оказались более рентабельными и с некоторыми изменениями нашли применение в современных промышленных условиях синтеза стифниновой кислоты. Мерц и Цеттер попытались получить тринитрорезорцин путем нитрования диацетильного производного резорцина. Приготовленный из резорцина и хлорацетила маслообразный светло-желтый диацетилрезорцин подвергали действию дымящей азотной кислоты. После выдержки и последующего нагревания на водяной бане продукт реакции в виде кашицеобразной желтой массы постепенно прибавляли к 5—6-кратному количеству охлажденной серной кислоты плотностью 1,84. При нагревании всей реакционной массы и последующем выливании ее в избыток воды были выделены светло-желтые кристаллы диацетилтринитрорезорцина, который разбавленным раствором едкого натрия переводили в натриевую соль стифниновой кислоты; из нее соляной кислотой выделяли стифниновую кислоту:

ососн,

OH I

CH_3COCl HNO_3, H_2SO_4

OH ОСОСНд

OCOCH3

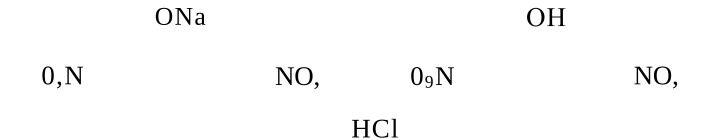
I

O_2N /\ NO_3

NaOH

\/ OCOCH3

NO_2

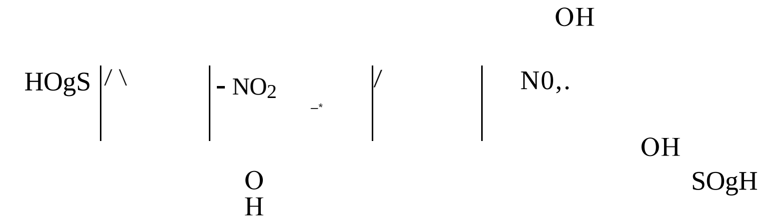


Выход стифниновой кислоты составлял около 70% теоретического. Продукт получили в виде светло-желтых хлопьев с температурой плавления 174,5° С.

Позднее ими было найдено, что целесообразнее получать стифниновую кислоту с помощью дисульфорезорцина, при этом выход продукта достигал 91—95% теоретического.

Работа Мерца и Цеттера базировалась на известных к тому времени исследованиях дисульфорезорцина, проведенных рядом авторов. Так, Пиккард и Гумберт [52] впервые получили дисульфорезорцин постепенным внесением одной части резорцина в 10 частей концентрированной серной кислоты, нагретой до 150— 160° С.

Тидеши [70] указал, что все его попытки получить продукт более высокой степени сульфирования, чем дисульфорезорцин, не увенчались успехом. Строение дисульфорезорцина было установлено в 1904 г. Кауфманом и Пайем [41] при синтезе мононитрорезорцина; они нашли, что при сульфировании резорцина сульфогруппы занимают положения 4 и 6. Для подтверждения сказанного дисульфорезорцин, полученный обычным путем, подвергали нитрованию смесью азотной кислоты плотностью 1,52 и дымящей серной кислоты плотностью 1,875 в условиях, которые обеспечили введение в ядро одной нитрогруппы. Разложением полученного нитросульфорезорцина соответствующим количеством воды и последующей перегонкой с водяным паром был выделен мононитрорезорцин в виде оранжево-красных игл с температурой плавления 85° С, что соответствует продукту с нитрогруппой в положении 2: OH

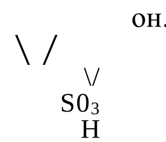


В конце перегонки с водяным паром было замечено появление в холодильнике длинных желтых игл 4, 6-динитрорезорцина с температурой плавления 212,5° С. На этом основании Кауфман и Пай пришли к заключению, что для дисульфорезорцина возможна только следующая формула строения:

OH

HO_3S

он.



SO_3H

При нитровании дисульфорезорцина азотная кислота не только замещает водород бензольного ядра в положении 2, но и вытесняет нитрогруппой сульфогруппу, что является вообще характерным при нитровании ароматических сульфосоединений.

Мерц и Цеттер синтезировали дисульфорезорцин действием 5—6 частей нагретой до 40° С концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 на одну часть тонкоизмельченного резорцина. Растворение резорцина и образование дисульфорезорцина происходит довольно быстро с большим выделением тепла, так что первоначальная температура реакции сохраняется без дальнейшего нагревания, а иногда даже повышается. Нитрование полученного дисульфорезорцина при температуре 10—12° С проводили в три приема: вначале разбавленной азотной кислотой, затем концентрированной и, наконец, дымящей азотной кислотой. Общее количество азотной кислоты брали в 2—2,5 раза больше теоретически необходимого. После выдержки при обыкновенной температуре и постепенного введения реакционной массы в двойное по объему количество холодной воды выделилась стифниновая кислота, температура плавления которой оказалась равной 174,5° С.

Н. Н. Ефремов [2] внес существенные изменения в способ Мерца и Цеттера. Он проводил нитрование дисульфорезорцина крепкой азотной кислотой плотностью 1,52 при температуре 1—4° С, что значительно улучшило выход продукта и предохранило его от загрязнения смолообразными веществами. Затем, вылив реакционную массу в воду, он нагревал ее на водяной бане в течение 8—10 ч до полного удаления окислов азота, что содействовало доведению нитрования до конца, а это очень важно, так как по способу Мерца и Цеттера в процессе нитрования дисульфорезорцина образуется вязкая, слипающаяся в ком масса, которую не всегда удается растереть даже при самом тщательном перемешивании. Естественно, что при таких условиях полученный тринитрорезорцин содержит примеси продуктов неполного нитрования иитрорезорциисульфоновой кислоты — 2, 4-динитрорезорцин и 4, 6-динитрорезорцин; последний весьма трудно рас-

творяется в воде и к большинству растворителей относится почти так же, как стифниновая кислота. Следовательно, он не может быть удален при кристаллизации. Кроме того, 4, 6-динитрорезорцин образует со стифниновой кислотой твердые растворы.

Таким образом, способ Н. Н. Ефремова является более ценным в отношении как выхода, так и чистоты продукта. Температура плавления тринитрорезорцина, получаемого по его способу, равна 175,5° С.

В отличие от способа Н. Н. Ефремова Фридерих [14] в 1921 г. взял патент на приготовление стифниновой кислоты через дисульфорезорцин нитрованием 93,2%-ной азотной кислотой при температуре 30—80° С. Этот способ нитрования при более высокой температуре с некоторыми изменениями применяется в заводской практике ряда стран.

Борше и Феске [12] предложили способ получения стифниновой кислоты путем нитрования дисульфорезорцина азотной кислотой различной концентрации. Резорцин (1 м-ч.) обрабатывали серной кислотой (10 м. ч.) при нагревании на кипящей водяной бане при выдержке в течение 2 ч; затем массу нитровали азотной кислотой плотностью 1,395 (64,25%) в количестве 2,8 м. ч. на 1 м. ч. резорцина и кислотой плотностью 1,52 (99,67%) в количестве 3,0 м. ч. на 1 м. ч. резорцина при хорошем перемешивании и температуре 10° С. На следующий день все выливали в большое количество воды и стифниновую кислоту отделяли как обычно. Пол ученный продукт плавился при 174—175° С.

Работы, проведенные Са, Штеттбахером и др., ничего принципиально нового не внесли в методику синтеза стифниновой кислоты из дисульфорезорцина. Авторы изменяли только условия нитрования — концентрацию азотной кислоты, ее количество, температуру и т. д. Так, например, Са [57] получил стифниновую кислоту последовательным нитрованием дисульфорезорцина при температуре 5° С разбавленной, концентрированной и дымящей азотной кислотой. Выход составлял более 90% теоретического, температура плавления 175° С. Штеттбахер [67] провел реакцию нитрования, прибавляя дисульфорезорцин к пяти частям слабой азотной кислоты (плотностью 1,38—1,40) при обыкновенной температуре с постепенным повышением ее сначала до 50— 60, а затем до 85° С. Последующими исследованиями автор пытался показать, что полученная им стифниновая кислота вполне пригодна для получения тринитрорезорцина свинца.

Необходимо отметить, что предложенная Штеттбахером методика не обеспечивает высокого качества полученной им стифниновой кислоты, так как ее температура плавления оказалась в пределах 170—172° С, выход ее составлял 72% теоретического.

Некоторый интерес представляют способы получения стифниновой кислоты через дисульфорезорцин с применением при суль-

фировйнии'добавок. Так, в качестве добавки предлагался [73]триоксиметилен в количестве 1 г на 110 г резорцина. Получающуюся массу рекомендовалось нитровать крепкой азотной кислотой. По утверждению авторов патента, при этом получается стифниновая кислота, дающая соли (например, основную свинцовую соль) такой кристаллической формы, которая очень удобна для снаряжения. В патенте [73] особое внимание обращается на концентрацию применяемой серной кислоты, ибо она влияет на кристаллическую структуру стифниновой кислоты и солей, приготовленных из нее.

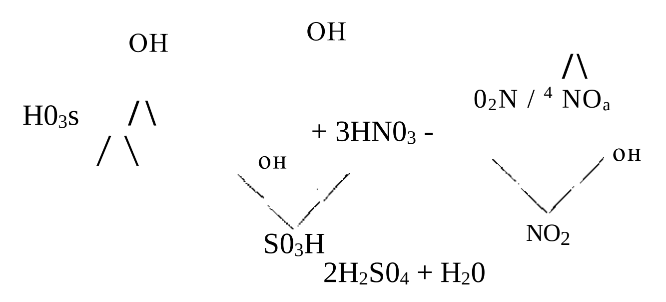
В другом американском патенте [74] предлагалось при сульфировании резорцина вводить нитриты некоторых металлов, например, нитрит натрия (2%-ной массы резорцина), и затем нитровать азотной кислотой.

Производство стифниновой кислоты. Стифниновая кислота вырабатывается в мастерских, относящихся к числу взрывоопасных.

Исходные материалы, необходимые для производства стифниновой кислоты, — резорцин, меланж, купоросное масло — должны иметь документы, подтверждающие их кондиционность. Перед пуском в производство плавленый резорцин тщательно измельчают в шаровой или механической мельнице с последующим просеиванием через шелковое или металлическое сито.

Для сульфирования резорцина применяют 98%-ную серную кислоту. Сульфирование проводят в нитраторе — цилиндрическом сосуде из нержавеющей стали с круглым дном, крышкой, укрепленной на болтах, механической мешалкой из нержавеющей стали и рубашкой для охлаждения или нагревания. В нитратор при работающей мешалке загружают 60 л 98%-ной серной кислоты, подогревают ее до 30—35° С и присыпают в течение 0,5 ч небольшими порциями 12 кг измельченного резорцина с таким расчетом, чтобы температура реакционной массы не превышала 40° С. После внесения всего резорцина дается выдержка 1 ч при работающей мешалке и температуре реакционной среды 65—70° С.

Реакция нитрования



проводится в том же аппарате. Раствор дисульфорезорцина в серной кислоте охлаждают до 30° С и подвергают нитрованию меланжем (87—88% HNO_3, около 7,5% H_2SO_4 и 3—4,5% H_2O), который при работающей мешалке и температуре 35—40° С приливают тонкой струей. К концу слива меланжа наблюдается обильное выделение окислов азота, загустевание и вспучивание массы; иногда она выходит из нитратора. В таких случаях применяют дополнительно перемешивание массы вручную алюминиевым веслом.

Последние 2—3 л меланжа приливают несколько быстрее для того, чтобы температуру массы к концу реакции довести до 50—55° С. К концу реакции она оседает и легко перемешивается. По окончании слива дают выдержку 1 ч при 50—55° С, нагревают до 60—65° С и при этой температуре также дают выдержку 1 ч. За это время масса должна приобрести желтый цвет. После выдержки массу охлаждают до 25—30° С.

Для полного выделения стифниновой кислоты полученную массу надо разбавить водой в баке-разбавителе, представляющем сосуд из нержавеющей стали емкостью около 700 л с крышкой и механической мешалкой. В бак-разбавитель заливают 200 л воды, включают мешалку, в течение 30—40 мин из нитратора сливают небольшими порциями массу и непрерывно вливают воду. После спуска массы нитратор промывают водой, которую затем сливают в бак-разбавитель. Когда объем воды в нем достигает примерно 700 л, после короткого перемешивания мешалку останавливают и дают выдержку при 25—30° С в течение нескольких часов. Если после реакции нитромасса вязкая и сливать ее затруднительно, то дают выдержку с перемешиванием и медленным охлаждением или приливают до 20 л серной кислоты.

Массу из бака, разбавленную водой, сливают на вакуум-воронку, фильтруют через слой шинельного сукна при вакууме 160 мм рт. ст., продукт промывают водой с расходом ее до 300 л на одну загрузку (в том числе 100 л с температурой 45—50° С). Маточный раствор и промывные воды направляют *в* ловушку-резервуар емкостью 500 л, выложенный внутри свинцом и имеющий систему перегородок для более полного улавливания стифниновой кислоты, откуда их спускают в канализацию. По окончании промывки стифниновой кислоты ее тщательно отжимают до получения хорошо сыпучего продукта и после этого берут пробу на анализ.

При удовлетворительных данных анализа *влажную* стифниновую кислоту ссыпают в плотный деревянный ящик, выложенный пергаментной бумагой, закрывают крышкой и направляют в мастерскую для получения ТНРС.

Из 12 кг резорцина получают около 20 кг стифниновой кислоты.

Если при анализе обнаружено повышенное содержание серной кислоты, то продукт обрабатывают на вакуум-воронке теплым (40° С) раствором бикарбоната натрия в течение 10 мин и вновь промывают водой. При большом количестве нерастворимого

остатка продукт промывают в баке-растворителе или для удаления нерастворимого остатка и серной кислоты проводят его перекристаллизацию-. Для этого, обрабатывая продукт бикарбонатом натрия, переводят его в стифнат натрия и затем, подкисляя 60%-ной азотной кислотой, высасывают стифниновую кислоту.

Возможные неполадки в работе. В процессе нитрования может значительно увеличиться объем реакционной массы (вследствие вспенивания). При первых признаках вспенивания (обычно сопровождается обильным выделением бурых окислов азота) необходимо дать большее охлаждение, прекратить подачу азотной кислоты в нитратор и максимально ускорить перемешивание. В случае внезапной остановки мешалки следует прекратить подачу кислоты в нитратор, дать максимальное охлаждение и немедленно устранить причины, вызвавшие остановку мешалки.

В процессе нитрования выделение тепла может быть настолько интенсивным, что возможен скачок температуры до 70—80° С и иногда нельзя остановить дальнейшее повышение температуры. Заводскими инструкциями предусматривается, что если при интенсивном охлаждении и перемешивании температура все же повышается до 70—80° С и более, то операцию прекращать и реакционную массу немедленно спускать из нитратора в воду в бак-разбавитель.

Основные меры по технике безопасности. 1. Работы по производству стифниновой кислоты должны проводиться в кислотостойкой спецодежде. Работающие в мастерской должны иметь при себе проверенные противогазы (для защиты от окислов азота). В помещении должны быть установлены сосуды с раствором соды (на случай ожогов).

2. Помещение для изготовления стифниновой кислоты должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией. Над нитратором, баком для разбавления и вакуум-фильтром должны быть установлены местные отсосы.

3. Работающие с кислотами должны обязательно пользоваться предохранительными очками.

4. При остановке вентиляции, а также аварийном спуске реакционной массы из нитратора аппаратчик должен надеть противогаз.

5. При воспламенении стифниновой кислоты ее следует тушить водой, можно засыпать песком или накрывать одеялом; применять пенные огнетушители не рекомендуется.

6. Не допускать попадания горючих веществ в нитромассу, что очень часто вызывает их воспламенение, в результате чего может возникнуть пожар. Пожар может возникнуть также в результате попадания нитросмеси на деревянные части здания.

Хранение дерева, тряпок или масла около нитраторов и мерников с кислотой запрещается.

Получение стифниновой кислоты из резорцина через динитрозо- и мононитро- зорезорцин. Стифниновую кислоту из 2, 4-динитрозорезор- цина впервые получил Фитц [26]. Динитрозорезорцин готовили действием нитрита калия (2 моля) на охлажденный до 0° С водный (1 : 50), подкисленный уксусной кислотой (2 моля), раствор резорцина (1 моль). В результате реакции была получена калиевая соль 2, 4-динитрозорезорцина. Свободный динитрозорезорцин выделялся разложением калиевой соли разбавленной серной кислотой.

Как установлено автором, динитрозорезорцин кристаллизуется с двумя молекулами воды и по составу отвечает формуле

$$C_EH_2\,(OH)_A\,(N0)_2\text{-}2H_20.$$

Действием даже очень разбавленной азотной кислоты при нагревании динитрозорезорцин превращается в тринитрозорезорцин. Химизм этого превращения при реакции с азотной кислотой состоит в окислении двух нитрозогрупп до нитрогрупп и последующем введении одной нитрогруппы в бензольное кольцо:

$$3C_6H_2\,(OH)_2\,(N0_2)_2 + 7HN0_3 \longrightarrow 3C_6H\,(N0_2)_3\,(OH)_2 + 4NO + 5H_20.$$

Как показал Стенгоуз [66], динитрозорезорцин с лучшим выходом и более высокой степенью чистоты удобнее получать действием на водный раствор резорцина нитрозилсерной кислотой. Динитрозорезорцин лучше всего очищать превращением его в соответствующую аммиачную соль с последующим разложением ее разбавленной серной кислотой.

В 1942 г. в американском патенте [75] тоже предлагалось получить стифниновую кислоту через динитрозорезорцин и указывалось, что стифниновая кислота при этом имеет такие свойства, которые обеспечивают получение солей нужной кристаллической формы. По данным патента, оптимальная начальная температура получения стифниновой кислоты в соответствии с концентрацией азотной кислоты меняется от 5° С для 70%-ной до 60° С для 5%-ной $HN0_3$. Рекомендуются температура 50— 80° С и концентрация азотной кислоты 10—35% при соотношении 5 молей кислоты на 1 моль динитрозорезорцина. При этом, по данным патента, получается стифниновая кислота, содержащая менее чем 0,3% динитрозорезорцина.

Стифниновая кислота из мононитрозорезорцина была получена Фервом [24]. Мононитрозорезорцин был приготовлен в виде кислой натриевой соли при взаимодействии спиртового раствора резорцина с амилнитритом в присутствии соды. При действии небольшого избытка серной кислоты на водный раствор натрие-

вой соли выделялся свободный мононитрозорезорции в форме кристаллического осадка лимонно-желтого цвета. Выход нитрозорезорцина составлял 75—80% теоретического. Мононитрозорезорции кристаллизуется с одной молекулой воды.

При действии азотной кислоты, даже разбавленной, 4-мононитрозорезорции легко превращается в 2, 4- 6-тринитроре- зорцин.

Получение стифниновой кислоты из ди - нитрорезорцина. Стифниновая кислота может быть получена из 2, 4- и 4-6-динитрорезорцина.

2, 4-динитрорезорцин можно синтезировать различными путями:

а) действием нитрозных газов на суспендированный в эфире 4-нитрозорезорцин [24];

б) при кипячении 2, 47ДИнитро-3-аминофенола с водным раствором щелочи [44];

в) окислением 2, 4-динитрозорезорцина [71, 43];

г) нитрацией 4, 6-дисульфорезорцина [41, 19, 10].

Впервые синтез стифниновой кислоты из 2, 4-динитрорезорцина был осуществлен Бенедиктом и Гюблем [10]. При обработке 2, 4-динитрорезорцина концентрированной горячей азотной кислотой был получен 2, 4, 6-тринитрорезорцин; позднее эта реакция была подтверждена Костанецким и Файнштейном [43].

4, 6-динитрорезорцин был получен [10] довольно сложным путем — восстановлением стифниновой кислоты и последующим диазотированием полученного 4, 6-динитро-2-аминорезор- цина.

Значительно проще [79] получать 4, 6-динитрорезорцин обработкой диацетилрезорцина 4—5-кратным по объему количеством дымящей сильно охлажденной азотной кислоты (в течение 2— 3 мин) и последующим выливанием всей смеси на лед. Большая часть ацетилнитропродукта омыляется уже при нитровании. Полное омыление достигается кипячением с 30%-ной, соляной кислотой. Для очистки от одновременно образующейся стифниновой кислоты (в случае надобности) 4, 6-динитрорезорцин растворяется в большом количестве кипящей воды. При охлаждении вещество выпадает в осадок, в то время как стифниновая кислота остается в растворе.

Костанецкому и Файнштейну [43] удалось получить стифниновую кислоту из 4, 6-динитрорезорцина. Хорошо измельченный 4, 6-динитрорезорцин при действии серноазотной смеси, взятой в избытке, и постепенном нагревании превращался в тринитрорезорцин; этот же результат был получен и без нагревания.

Получение стифниновой кислоты из других производных резорцина. Стифниновую кислоту можно получать путем нитрования 2-нитрорезорцина азотной кислотой плотностью 1,2 [83].

В 1931 г. Геллер [36] получил тринитрорезорцин из 2, 4-динитро-6-бромрезорцина действием азотной кислоты плотностью 1,42 и последующим осаждением водой.

Михаэль и Нортон [49] провели интересный синтез стифниновой кислоты из трийодрезорцина. Трийодрезорцин, полученный при взаимодействии хлорида и водного раствора резорцина, при кипячении с азотной кислотой превращался в стифниновую кислоту с температурой плавления 173,5° С.

3.3. КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТИФНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

П о л у ч е н и е   с т и ф н и н о в о й   к и с л о т ы   и з   н и т р о п р о и з в о д н ы х   ф е н о л а . Стифниновая кислота может быть получена из нитропроизводных фенола, имеющих нитрогруппу в метаположении к гидроксильной группе. Так, Бантлин [9] нашел, что при кипячении метанитрофенола с азотной кислотой получается стифниновая кислота. При взаимодействии азотной кислоты с метанитрофенолом в более мягких условиях им были получены три новых изомера динитрофенола

OH OH OH

/\

NO

O..N NO, NO, ,

V/

NO, NO_2

Метанитрофенол был получен автором диазотированием метанитроанилина и последующим разложением диазосоединений разбавленной серной кислотой.

При кипячении метанитрофенола в течение длительного времени с дымящей азотной кислотой и последующем охлаждении выделялись желтые кристаллы стифниновой кислоты.

Датта и Варма [19] получили стифниновую кислоту из л-нитрофенола предварительным сульфированием его и последующей обработкой нитрозными газами. В этих условиях нитрование проходило полностью и получалась стифниновая кислота с температурой плавления 174—175 °С. По мнению авторов, механизм нитрования следующий:

$$RSO_3H + \overset{NO_2}{\underset{|}{}} \rightarrow RNO_2 + NO_2SO_3H.\ NO_2$$

20*

Нитрозный газ действует на сульфосоединение с образованием нитропроизводного и нитрозилсерной кислоты, которая в водном растворе снова разлагается на серную кислоту и нитрозный газ.

Получение стифниновой кислоты из галоидопроизводных фенола и бензола. Бланксма [11] нитрованием ж-хлорфенола приготовил хлортринитрофенол

OH

O_2N \ NO_2

XI

NO_2

из которого при кипячении с содовым раствором была получена стифниновая кислота (в виде стифнина натрия).

Дэвис [20] исследовал действие азотной кислоты на хлорбензол в присутствии ртути (катализатора); при этом был получен с очень небольшим выходом тринитрометахлорфенол с температурой плавления 110—112°С (на 100 г хлорбензола 1,5 г тринитрометахлорфенола), из которого при омылении щелочью была получена стифниновая кислота.

Получение стифниновой кислоты из аминов ароматического ряда и их производных. В течение ряда лет многие исследователи занимались синтезом стифниновой кислоты из нитроаминопроизвод- ных бензола. Одной из первых работ в этом направлении является исследование Нельтинга и Коллина [51], которые получили стифниновую кислоту из симметричного 2, 4, 6-тринитро-1,3-диа- минобензола при нагревании в течение нескольких минут с разбавленным раствором едкого натрия. Тринитродиаминбензол был ими получен при действии на тринитродибромбензол спиртового раствора аммиака. Аналогично можно получить стифниновую кислоту из анилина через тетранитроанилин

NH_2 NH_2

O_2N

NH_2

NO_2 „0 O_2N

NO. Na_2CO_3

■NO, нагр J 10%Р-Р

OH

\

NO, NO,

ONa OH

0_2N / \ NO, 0_9N / \ $N0_2$

ONa OH.

NO, NO,

3.4. ОЧИСТКА СТИФНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

При получении стифниновой кислоты из резорцина нитрованием с предварительным сульфированием могут оказаться следующие примеси.

1. За счет исходного сырья — резорцин:

а) фенол, образующийся в процессе нитрования тринитрофенола, с которым, по данным Ефремова [3], стифниновая кислота образует изоморфную смесь с минимумом при 78% (весовых) тринитрофенола и температоруй плавления 103° С (рис. 3.1). В процессе осаждения стифната свинца примесь пик- рата свинца нежелательна;

б) пирокатехин, который в условиях нитрования окисляется, образуя смолообразные продукты и щавелевую кислоту.

2. Примеси продуктов неполного нитрования резорцина:

а) 2, 4-динитрорезорцин, который хотя и легко переводится в 2, 4, 6-тринитрорезорцин согласно литературным данным, однако его присутствие в качестве примеси к стифниновой кислоте вполне возможно, особенно при плохом перемешивании, загусте- вании массы при кристаллизации стифниновой кислоты и т. д. 2, 4-динитрорезорцин — желтые листочки, плавящиеся при 147— 148° С и растворяющиеся в воде гораздо лучше, чем стифниновая кислота.

По данным Ефремова [3], 2, 4-динитрорезорцин не способен давать химического соединения со стифниновой кислотой. Эвтектическая точка находится при 105° С с содержанием 61% динитрорезорцина (рис. 3.2).

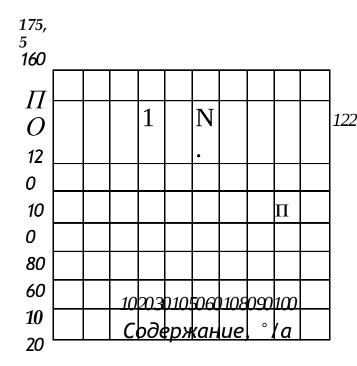
Близость химической природы 2,4-динитрорезорцина и 2, 4, 6-тринитрорезорцина обуславливает способность взаимного растворения их в твердом состоянии. Следовательно, примесь 2, 4-динитрорезорцина будет снижать температуру плавления стифниновой кислоты.

Н. Ефремов, получая 2, 4-динитрорезорцин окислением динитрорезорцина, указал, что от стифниновой кислоты он может быть отделен только перекристаллизацией из воды, так как они образуют смешанные кристаллы, выделяющиеся из других растворителей в неизменном виде.

По некоторым данным, требующим проверки, динитрорезорцинат свинца при применении его в капсюлях, дает «затяжные»

выстрелы; следовательно, Примесь его к стифнату свинца нежелательна;

б) 4, 6-динитрорезорцин — желтые призмы, плавящиеся при 212—214,5° С, возгоняемые, легко растворяемые в эфире, хлороформе, ледяной уксусной кислоте; трудно — в бензоле, спирте и очень трудно — в кипящей воде (в последней много хуже, чем стифниновая кислота).



ОРис. 3.1. Диаграмма плавления тринитрорезорцин-тринитрофе- нол

Рис. 3.2. Диаграмма плавления 2,4-динитрорезорцин-тринитрорезорцин



Одна азотная кислота не переводит 4, 6-динитрорезорцин в стифниновую кислоту, это возможно лишь при действии смеси азотной и серной кислот. По данным Н. Ефремова, 4, 6-динитрорезорцин также не способен давать химического соединения со стифниновой кислотой; из диаграммы плавления стифниновая кислота — 4, 6-ди- нитрорезорцин (рис. 3.3) видно, что эвтектическая точка находится при температуре 147,2° С и содержании 25,5% 4, 6-дини- трорезорцина. Ясно, что примесь 4, 6-динитрорезорцина может только снизить температуру плавления

Рис. 3.3. Диаграмма плавления тринитрорезорцин-4,6-динитрорезорцин

стифниновой кислоты, а не повысить, как это утверждают некоторые авторы [11.

4, 6-динитрорезорцин образует соли в виде хлопьев, поэтому его примесь к стифниновой кислоте будет затруднять процесс кристаллизации солей стифниновой кислоты при их получении.

3. Примесь смолистых веществ, которая к резорцину особенно нежелательна, так как нитрование идет неспокойно

вследствие протекающих окислительных процессов. Возможно также образование смолоподобных и красящих продуктов из самого резорцина, особенно если сульфирование прошло не полностью или было недостаточное перемешивание при нитровании, приводящее к местным перегревам.

4. Примесь серной кислоты; эта примесь возможна в стифниновой кислоте вследствие недостаточной промывки, а также в виде включений в кристаллах, не удаляющихся при обычной промывке (особенно в случае получения крупных кристаллов). По-видимому, эти включения в кристаллах могут содержать и мононитродисульфокислоту, в результате разложения которой, например, нагреванием с водой, освобождается серная кислота. Примесь серной кислоты будет резко изменять кислотность среды в процессе осаждения стифнатов, что оказывает существенное влияние на условия кристаллизации. С другой стороны, -примесь невзрывчатого сульфата свинца, образующегося при получении, например, стифната свинца, отрицательно сказывается на качестве стифната свинца.

5. Нерастворимые примеси и механические загрязнения, которые в стифниновой кислоте крайне нежелательны, так как они могут резко повысить чувствительность солей к механическим воздействиям.

Предлагаемые различными авторами способы ■ очистки стифниновой кислоты от примесей сводятся в основном к следующим видам:

1. Очистка переводом стифниновой кислоты в растворимую соль с обратным разложением ее минеральной кислотой и выделением чистой стифниновой кислоты. Так, Бетгер и Билль [13] очищали стифниновую кислоту через калиевую соль, Эйнбек и Яблонский [21] — через кальциевую соль (чтобы предварительно удалить щавелевую кислоту в виде более трудно растворимого оксалата кальция). Бубнов [1] предлагает очищать стифниновую кислоту через натриевую соль.

Так как сравнительная растворимость этих солей динитрорезорцина еще мало изучена, трудно судить об эффективности этого способа очистки.

2. Очистка стифниновой кислоты перекристаллизацией из кислот. Перекристаллизация из азотной кислоты опасна из-за возможности появления следов азотной кислоты в кристаллах получающейся стифниновой кислоты. Перекристаллизация из уксусной кислоты тем более недопустима, так как, по данным Эйнбека и Яблонского [21], при этом получается стифниновая кислота, содержащая кристаллизационную уксусную кислоту.

3. Перекристаллизация из нейтрального растворителя. Для очистки стифниновой кислоты многие авторы применяли перекристаллизацию из нейтрального растворителя. Так, Датта и Варма [19], Штеттбахер [67] перекристаллизовывали стифниновую кислоту из спирта. По данным Штеттбахера, температура плавления стифниновой кислоты после перекристаллизации из спирта повышается на 2—3° С; других анализов, подтверждающих полноту очистки, автор не

дает, тогда как, по данным Ефремова [2], при перекристаллизации из спирта примесь динитро- резорцина не удаляется. Ефремов, перекристаллизовывая стифниновую кислоту из уксусноэтилового эфира, получал продукт с температурой плавления 175,5° С.

Учитывая все возможные примеси к стифниновой кислоте и их свойства, следует признать, что наилучший способ очистки стифниновой кислоты—это перекристаллизация из воды, так как нерастворимые примеси при этом отделяются фильтрованием горячего раствора, а от примесей 2,4- и 4,6-динитрорезор- цинов можно освободить стифниновую кислоту фракционной кристаллизацией, ввиду их разной растворимости в воде. После двухкратной кристаллизации из воды можно получить стифниновую кислоту с температурой плавления 178,4—178,6° С.

Существенный недостаток кристаллизации стифниновой кислоты из воды — технологически невыгодное отношение стифниновой кислоты к воде (1 : 500).

В 1947 г. был предложен новый способ очистки стифниновой кислоты путем перекристаллизации ее из керосина (температура кипения 150—250° С) с последующей промывкой четыреххлори- стым углеродом и сушкой при 100° С [65]. Авторы указывают, что выход очищенной стифниновой кислоты составляет 85% и получается продукт с содержанием 99,8% тринитрорезорцина. Этот способ очистки требует тщательной проверки.

3.5. СВОЙСТВА СТИФНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Строение

Строение стифниновой кислоты было установлено Нельтин- гом и Коллиным [51] на основании применения реакций Лау- бенгеймера 24.

При нагревании этилового эфира стифниновой кислоты с раствором едкого натрия был получен стифнат натрия; при действии же спиртового раствора аммиака на спиртовый раствор эфира стифниновой кислоты был получен тринитрометафенилен- диамин

---

24 По реакции Лаубенгеймера при действии раствора едкого натрия на нитро-соединения, в которых нитрогруппы находятся в ортоположении, образуются соответствующие фенолы, при действии спиртового аммиака — аминосоединения.

ONa

NO_2 NO_2

NaOH /

O_2N OC_2H_5 NO_2 ONa

NO_2 NH_3 NO_2

OC_2H_5 NH_2 NO_2

O_2N

NH_2.

NO,

На основании указанных реакций Нельтинг и Коллин пришли к заключению, что в стифниновой кислоте не могут находиться в ортоположении Д1?е нитрогруппы.

Получение симметричного тринитрофенилендиамина подтвердило формулу строения стифниновой кислоты.

Костанецкий и Файнштейн [43], разбирая вопрос о строении стифниновой кислоты, указали, что кислота, полученная по Фитцу [26] из метадинитрорезорцина, должна иметь две нитрогруппы в том же положении, в котором находятся нитрозо- группы в динитрорезорцине (это было доказано также Коста- нецким). Кроме того, они синтезировали тринитрорезорцин как из 2,4-динитрорезорцина, так и из 4,6-динитрорезорцина и, следовательно, также подтвердили симметричную формулу строения тринитрорезорцина.

Гертель и Шнейдер [38] на основании рентгенографических методов изучения кристаллов высказали предположение, что в стифниновой кислоте имеет место ассоциация молекул (междумолекулярная водородная связь).

Физические и химические свойства

2,4,6-тринитрорезорцин — кристаллическое вещество (по Гер- телю и Шнейдеру относится к тригональной системе) соломенно- желтого цвета, жгучего вкуса (почему и названо Бетгером и Биллем стифниновой кислотой). Плотность стифниновой кислоты
1,829 (39, 53).

пз

Теплота взрывчатого разложения стифниновой кислоты при постоянном давлении 539,8 ккал/моль [54]. Теплота образования при постоянном давлении 125 ккал/моль [59].

По Медарду [46] теплота образования стифниновой кислоты при постоянном объеме равна 102,1 ккал/моль, при постоянном давлении 106,06 какл/моль [46].

По литературным данным, температура плавления стифниновой кислоты колеблется от 169 до 180° С*. Причины этого колебания изучались рядом авторов и в объяснение его приводились разные соображения. Так, Эйнбек и Яблонский [21], наблюдая при хранении на воздухе окрашивание в желтый цвет почти бесцветных кристаллов стифниновой кислоты, а также образование интенсивно желтого раствора при растворении бесцветных кристаллов стифниновой кислоты в воде, высказали предположение, основанное на известных работах Ганча, что причина колебаний температуры плавления тринитрорезорцина — появление смеси двух изомерных форм в процессе перегруппировки истинных нитротел (бесцветных) в аци-формы (интенсивно окрашенные). Однако это предположение не подкреплено какими-либо специальными исследованиями.

Возможно, что стифниновая кислота так же, так и пикриновая, существует в двух таутомерных формах: фенольной — бесцветной и хиноидной — окрашенной.

В. Шарвин [7] считает, что основная причина углубления цвета с разведением водных растворов нитрофенолов — увеличение степени диссоциации соединений с образованием окрашенных ионов. Митра и Сринивасан [65] полагают, что чистая безводная стифниновая кислота в присутствии воды становится желтой вследствие диссоциации с образованием аниона.

Можно предположить, что стифниновая кислота существует в виде трех таутомеров:

* Температуру плавления 180° С указывают Пристера и др. *[53]*.

o
II
O_2N N ^н
Ō
III
!!
N
_/ \ O OH .

В свободном состоянии стифниновая кислота существует преимущественно в энольной форме I; в процессе же солеообразо- вания равновесие сдвигается в сторону таутомерных кетонных форм или, точнее, аци-нитроформ последних (II и III). На положение равновесия влияют как условия образования самого тринитрорезорцина, так и условия осаждения соли (электроположительные свойства металла, температура, концентрация, рН— среды и др.).

Растворимость стифниновой кислоты в воде небольшая: при 16,6° С в воде растворяется 0,634% стифниновой кислоты, при 80,3° С—2,0% [12]. В спирте, эфире и уксусноэтиловом эфире стифниновая кислота растворяется значительно лучше. Ее растворимость в спирте характеризуется следующими данными: в 100 г спирта при 0°С растворяется 5,1 г, при 17° С—6,22 г, при 68° С— 14,65 г стифниновой кислоты. В бензоле и толуоле она растворяется меньше, чем в спирте: в 10 мл бензола при 5° С растворяется 0,45 г, при 68° С — 4,7 г, в 10 мл толуола при 10° С растворяется 0,51 г стифниновой кислоты. Очень хорошо она растворяется в ацетоне: так, например, в 10 мл ацетона при 18° С растворяется 31,31 г стифниновой кислоты.

Концентрированная соляная кислота легко растворяет стифниновую кислоту [13]. В азотной кислоте [52] она растворяется еще легче и при разбавлении водой снова выпадает. Дымящей азотной кислотой в присутствии фосфорного ангидрида при температуре немного выше 40° С стифниновая кислота разлагается с образованием углекислоты.

При действии нагретой концентрированной серной кислотой (олеумом) стифниновая кислота переходит в раствор, но при разбавлении его обратно не выпадает. На этом основании Мерц и Цеттер [48] высказали предположение, что в данном случае образуется стифниносульфокислота. При нагревании в царской водке стифниновая кислота разлагается с образованием щавелевой кислоты.

Стифниновая кислота — сильная органическая кислота, обра-- зует соли двух родов, из которых кислые соли растворяются

меньше, чем средние. Соли кристаллизуются с одной или несколькими молекулами воды. Стифниновая кислота легко разлагает углекислые соли с выделением $C0_2$ [13].

Концентрированный водный раствор стифниновой кислоты взаимодействует, особенно при кипячении, с металлическим железом и цинком с выделением водорода. На медь, серебро, свинец, олово и кадмий стифниновая кислота не действует.

Бром разлагает стифниновую кислоту (в растворе сероуглерода или в ледяной уксусной кислоте) уже при слабом нагревании с образованием бромпикрина.

При пропускании воздуха, содержащего пары брома, в водный раствор кислого стифниновокислого натрия, кроме бром- пикрина, получается р-|3-дибромнитроэтилен.

Стифниновая кислота при действии на нее холодного раствора гипохлорита кальция разлагается с образованием хлорпикрина [66]. В отличие от пикриновой кислоты, дающей с цианистым калием производные изопурпуровой кислоты (изопурпураты), стифниновая кислота при взаимодействии с KCN изопурпуратов не дает. Она может быть восстановлена [61] при действии олова и соляной кислоты до солянокислого триаминорезорцина. Частичное восстановление тринитрорезорцина сернистым аммонием ведет к образованию 4,6-динитро-2-аминорезорцина (стиф- наминовой кислоты) [37].

Стифнаминовая кислота может быть получена также восстановлением стифниновой кислоты кипящим раствором сернистого натрия и серы [57].

Эфир стифниновой кислоты впервые был получен Стенгоузом взаимодействием стифната серебра и йодистого этила:

OAg

0,N

OC_2H_5

NO,

2C,H,I ■

OAg

OC_2H_5

NO, 'Agl NO,

NO,

Стифниновая кислота обладает способностью к комплексообразованию; известен ряд соединений с аминами, замещенными мочевиной, тиомочевиной с хинолином, пиридином и другими веществами.

Обладая тремя нитрогруппами, стифниновая кислота, как и другие тринитросоединения, образует с ароматическими и особенно с полиядерными углеводородами труднорастворимые молекулярные соединения. С нафталином образование молекулярного соединения $C_{10}H_6C_6H(N0_2)_3$ идет количественно (эта реак

ция применяется для количественного определения нафталина). Н. Н. Ефремов [3] изучал получение и свойства стифнатов ряда углеводородов и дал анализ кривых плавления их. Все изученные соединения он разбил на три группы:

Г группа. Стифнаты углеводородов — нафталина, аценафтена, антрацена, фенантрена и а-бензилнафталина, — которые обладают высокой температурой плавления, иногда несколько превышающей температуру плавления компонентов.

II группа. Стифнаты а-хлорнафталина, а- и |3-бромнафта- лина, флуорена, стильбена, которые плавятся с разложением.

III группа, не образующая стифнатов. К ней относятся а-нитронафталин, нитроаценафтен, дифенил, дибензил, 1,3,5-тринитробензол; 2,4,6-тринитроксилол.

Диаграмма плавления в этом случае характеризуется одной эвтектической точкой.

Взрывчатые свойства

Быстро нагретая стифниновая кислота вспыхивает и сгорает со светло-желтым пламенем. Температура вспышки стифниновой кислоты в зависимости от способа ее определения дается 300—320° С [13].

Чувствительность к удару, по данным Медара [46], при грузе 5 кг и высоте падения 60 см характеризуется 50% взрыва (для 60 ударов). Автор указывает, что после перекристаллизации стифниновой кислоты из ацетона чувствительность к удару резко снижается.

Восприимчивость к детонации в зависимости от размеров кристаллов характеризуется данными, приведенными в табл. 3.1 [4].

Таблица 31

Взрывчатое вещество	Минимальный заряд азида свинца, г	
	кристаллы, проходящие сито 2500 отв/см^2	очень мелкие кристаллы
Стифниновая кислота Пикриновая кислота	0,04 0,08	0,02 0,03

Применение стифниновой кислоты

В конце XIX века стифниновую кислоту пытались применять для изготовления бездымного пороха. Так, в немецком патенте 1893 г. [29] предложено применять стифниновую кислоту в качестве химически достаточно прочного бездымного пороха, обеспечивающего хорошую начальную скорость выстрела и давление газов. В патенте 1894 г. [30] эта область применения стифниновой кислоты была детальнее обоснована и предложено ее изготовлять:

а) путем кристаллизации из горячего спирта в виде крупных кристаллов с последующим зернением до желаемого размера;

б) подобно черному пороху в виде спрессованных зерен;

в) в виде желатинированных парафином зерен.

Для снижения бризантности и улучшения процесса горения предлагаемого пороха была рекомендована графитовка.

Все эти предложения не нашли практического применения.

В технике взрывчатых веществ стифниновая кислота самостоятельного применения не нашла из-за сильно кислого характера, легкости образования высокочувствительных солей, высокой стоимости; она используется только для получения ее солей (стифната свинца и др.).

Стифниновая кислота находит применение в качестве реагента для идентификации ароматических соединений, содержащих конденсированные ядра (получаются труднорастворимые и хорошо кристаллизующиеся молекулярные соединения — стифнаты). Она используется также при микрохимическом определении алкалоидов (никотина, кодеина, морфина, кофеина, стрихнина и т. д.).

В аналитической химии стифниновая кислота также нашла применение как индикатор для определения железа, в смеси с индигокармином при бромометрическом определении йодного числа и для обнаружения аммиака.

3.6. СОЛИ СТИФНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Тринитрорезорцин (или стифниновая кислота) представляет собой сильную двуосновную кислоту, способную образовывать прочные и характерные нормальные (средние) и кислые соли, а также и двойные соли.

Еще Бетгер и Билль [13], впервые получившие ряд солей стифниновой кислоты, отметили, что соли стифниновой кислоты в еще большей степени, чем соли пикриновой кислоты, обладают свойством при медленном постепенно повышающемся нагревании взрываться с исключительной силой.

Однако из большого числа солей стифниновой кислоты, полу-^ ченных теми или другими авторами, подробно изучены лишь взрывчатые свойства нормальной свинцовой соли, которая под названием тринитрорезорцинат свинца, трицинат, стифнат свинца или ТНРС, нашла широкое применение во всех странах для снаряжения капсюлей-детонаторов и капсюлей-воспламе- нителей.

Тринитрорезорцинат свинца [ТНРС, стифнат свинца]

В 1914 г. Герц [35] предложил применять для воспламени- тельных составов вместо гремучей ртути нормальную (среднюю) свинцовую соль тринитрорезорцината. В. 1918 г. тринитрорезор.. цинат свинца был предложен вместо гремучей ртути для изготовления детонирующих шнуров. В 1919 г. Классен [62] предложил капсюль-детонатор, в котором в качестве инициирующего взрывчатого вещества применяли азид свинца и ТНРС. С 1925 г. тринитрорезорцинат свинца нашел широкое применение в комбинированных азидных капсюлях-детонаторах с целью улучшения восприимчивости азида свинца к воспламенению. Позднее ТНРС приобрел особое значение как одна из основных составляющих в неоржавляющих ударных составах.

Физические и химические свойства. Стифнат свинца относится к числу веществ, кристаллизующихся в голоэдрическом классе моноклинической системы. Кристаллическая плотность стифната свинца, определенная в бензоле, равна 3,085 г/см^3. Плотность, вычисленная из размеров элементарной решетки, равна 3,007 кг/см^3.

Некоторые авторы [18] плотность ТНРС дают 3,095. Гравиметрическая плотность ТРНС равна 0,99—1,11.

Майльс показал, что нормальный стифнат свинца получается в виде кристаллогидрата с одной молекулой воды $C_6H(N0_2)_30_2Pb$-H_20. Молекула

воды в соли удерживается даже при 100° С и может быть удалена сушкой при 120° С в вакууме. Дегидратация соли не изменяет ни формы, ни прозрачности кристаллов. Дегидратированные кристаллы при хранении на воздухе и нормальной температуре в течение 15 ч обратно поглощают кристаллизационную воду.

Кроме нормального стифната свинца, содержащего одну молекулу кристаллизационной воды, известен дигидрат стифната свинца или, как его иногда называют, — гидрат ТНРС, которому Майльс дал формулу $C_6H(NO_2)_3(OH)_2PbO \cdot H_2O$ [50, 5] Это — желтые или красные иглы, несколько легче растворяющиеся в воде, чем нормальный стифнат свинца. При хранении в эксикаторе над хлористым кальцием гидрат ТНРС сравнительно устойчив и дегидратации при этом не происходит.

Чистый нормальный стифнат свинца бывает окрашен от зо- лотисто-желтого до темно-красного цвета. Причина различной окраски кристаллов тринитрорезорцината свинца до сих пор не выяснена. Некоторые исследователи причину различной окраски кристаллов ТНРС объясняют присутствием в стифниновой кислоте окрашивающих примесей или смолистых веществ. Эти доводы неубедительны, так как было показано, что из одного и того же образца стифниновой кислоты получали как красные, так и желтые соли одного и того же состава.

Кристаллизационная вода также не является причиной окраски, так как возможно существование красного и желтого стифнатов с одинаковым *количеством молекул* кристаллизационной воды.

В соответствии с тремя изомерными формами стифниновой кислоты (см. с. 314) возможно существование трех различно окрашенных солей стифниновой кислоты, имеющих одинаковый состав, но различное строение, зависящее от ряда факторов (природы стифниновой кислоты, pH среды, природы металла, температурных условий и пр.).

Растворимость стифната свинца в воде при комнатной температуре незначительная и составляет 0,09% [25]; во всех других обычно употребляемых растворителях он также мало или почти не растворяется. Несколько лучше он растворяется в концентрированном водном растворе ацетата аммония, чем и пользуются при анализе ударных составов, содержащих ТНРС.

Тейлор и Ринкенбах [69] предложили гликольдиацетат в качестве растворителя для стифниновой кислоты и ТНРС; при этом они отметили, что при температуре 25 + 0,05° С в 100 г растворителя растворяется 13 г тринитрорезорцина и 0,1 г стифната свинца. Однако данных о растворимости при повышенной температуре авторы не приводят, поэтому трудно судить о возможности перекристаллизации стифната свинца из гликольдиа- цетата. Авторы отметили преимущества этого растворителя, заключающиеся в высокой температуре кипения, хорошей растворяющей способности, очень низком давлении паров (благодаря чему остатки растворителя удаляются из вещества в течение 9 мин продуванием струи воздуха) и невоспламенительности растворителя.

В качестве растворителя для ТНРС может быть использован /°
формамид НС
$^{x}NH_2$

Минеральные кислоты разлагают стифнат свинца, углекислота на него не действует. С металлами ТНРС не взаимодействует и поэтому может применяться в любой оболочке (особенно стоек алюминий).

О гигроскопичности ТНРС литературные данные противоречивы: в то время как по Касту и Гайду [40] гигроскопичность стифната свинца значительно меньше по сравнению с гремучей

Таблица 3.2

Наименование вещества	Увеличение массы прн хранении во влажном воздухе через:				
	3 сут	10 сут	20 сут	30 сут	60 сут
ТНРС желтый	0	0,06	0,06	0,06	0,08
ТНРС оранжевый	0,04	0,04	0,06	0,06	0,06
ТНРС безводный	4,39	4,4	4,65	4,66	4,66
Гидрат ТНРС	0,2	0,7	1,6	1,7	1,77
Азид свинца	0,12	0,27	0,39	0,40	0,45

ртутью и азидом свинца, по данным Штеттбахера [67], она больше, а по более поздним данным Вальбаума [85] и отечественных исследовательских работ, она также меньше. Несоответствие данных Штеттбахера, по-видимому, объясняется разницей в чистоте исходных продуктов.

В табл. 3.2 приведены данные по хранению навесок солей (0,8—1 г) с определенной величиной кристаллов в эксикаторе над водой при 15— 17° С на рассеянном свете.

Штеттбахер указал, что стифнат свинца даже с 2,5% влажности может служить передатчиком пламени азиду свинца.

ТНРС не действует на обычные металлы даже в кипящей воде (особено стоек алюминий). Инициирующие составы на основе ТНРС менее коррозируют ружейный ствол, чем инициирующие составы на основе гремучей ртути.

Взрывчатые свойства. Стифнат свинца является псевдоинициирующим взрывчатым веществом, чувствительным ко всем видам простого начального импульса.

По Касту и Гайду [40], стифнат свинца при взрыве распадается согласно уравнению

$$40C_6H(N0_2)_3\,0_2РЬ \cdot H_20 — 40РЬ(газ) + 86C0_2 + 147CO + +$$

$$7HCN + 15{,}5H_2 + 41H_20 + 56{,}5N_2 + 40\text{-}167{,}5 \text{ ккал.}$$

Вычисленные по этому уравнению взрывчатые характеристики составляют: объем газов 270 л/кг, температура взрыва ~2100°С, скорость детонации 5200 м/с.

Несколько позднее Кетниц [42] дал следующее упрощенное уравнение взрывчатого разложения:

$$2C_6H\,(N0_2)_3\,0_2Pb — 2Pb_{TB} + 4C0_2 + 8CO + H_2 + 3N_2 + 335 \text{ ккал;}$$

$Q_{v.\ cгор}$ =1111 ккал/кг [42]; Q_{Ko6p} = 428 ккал/кг [42].

По данным Каста и Гайда [40],

$Q_{ВЗр}$ (РЬ - ПАР) = 372 ккал/кг (вычислено) [40].

По литературным источникам данные о температуре вспышки стифната свинца расходятся из-за различной методики определения, а также разной степени чистоты и неодинаковых размеров кристаллов. Так, по данным Каста и Гайда [40], при постепенном нагревании стифната свинца со скоростью 20 град/мин вызываемое разложение переходит во взрыв при температуре 275—277° С. Нагревание различных образцов при ступенчатом повышении температуры показало, что стифнат свинца вспыхивает: при 260° С —• через 1 мин 30 с, при 265° С — через 5 с, при 270° С—через 0 с.

По Вальбауму [85], при нагревании 0,05 г стифната свинца в пробирке, помещенной в металлическую баню, нагреваемую со скоростью 6 град/мин, температура вспышки равна 267— 268° С.

Температура вспышки (в °С) стифната свинца при 4-секунд- ной задержке характеризуется следующими данными [68]:

кристаллического продукта 295
порошкообразного................................. 299
безводного 300

Чувствительность к удару. Каст и Гайд [40] определяли чувствительность инициирующих взрывчатых веществ к удару падением груза 5 кг, причем мерой чувствительности служила максимальная высота, при которой из шести опытов получалось шесть взрывов. Вальбаум [85] определял чувствительность к удару падением груза 1 кг и мерой чувствительности к удару считал высоту падения груза, при которой из шести испытаний получался один взрыв. Сравнительные данные указанных авторов приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Способ	Масса груза, кг	Высота падения груза, см				
		гремучая ртуть		азид свинца		ТНРС
		серая	белая	химически чистый	технический	
Каста	5	12	–	–	12	14
Вальбаума	1	3	10	25	40	23

Как видно из этих данных, стифнат свинца к удару менее чувствителен, чем гремучая ртуть, что же касается сравнения с азидом свинца, то литературные данные противоречивы. Большинство исследователей считают, что ТНРС менее чувствителен к удару, чем азид свинца (см. с. 56—58).

Показано, что чувствительность ТНРС к удару сильно уменьшается с увеличением влажности его [25].

Чувствительность к трению. Каст и Гайд, определяя чувствительность изучаемых ими инициирующих взрывчатых веществ растиранием в неглазурованной фарфоровой ступке, указали, что нормальный стифнат свинца более чувствителен к трению, чем азид свинца и гремучая ртуть.

Чувствительность стифната свинца к трению, определенная Вальбаумом по методу Ратсбурга и характеризуемая величиной нагрузки, при которой из шести испытаний происходит один взрыв в пределах 20 оборотов (см. с. 59), а также чувствительность к трению других инициирующих взрывчатых веществ характеризуется данными, приведенными в табл. 3.4.

Следовательно, по данным Вальбаума, ТНРС менее чувствителен к трению, чем азид свинца и гремучая ртуть.

Инициирующее взрывчатое вещество	Нагрузка, кгс	Число оборотов, предшествующих детонации
Гремучая ртуть серая	20	12
ТНРС	20	17
Азид свинца:		
технический	20	12
чистый	1	1

По чувствительности к воспламенению, определяемой Валь- баумом при помощи мостикового электрозапала и характеризуемой максимальным расстоянием, при котором в каждом из шести испытаний происходит воспламенение, стифнат свинца превосходит гремучую ртуть и азид свинца (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Инициирующее взрывчатое вещество	Максимальное расстояние (6 вспышек из 6 проб), см
ТНРС (запрессован в капсюль при 200 кгс/см^2	23
Гремучая ртуть Азид свинца (химически чистый) Азид серебра Азид свинца (технический) Тетразен	20 20 20 5 Не воспламеняется

Минимальная сила тока, вызывающая вспышку ТНРС, рыхлого 0,40 и запрессованного 0,45—0,47 А [76].

Инициирующая способность. Определение предельного заряда, характеризуемого количеством инициирующего взрывчатого вещества (г), надежно вызывающего детонацию вторичного заряда бризантного взрывчатого вещества, показало, что ТНРС в обычных условиях снаряжения не инициирует вторичного заряда даже в количестве 1 г; следовательно, он не является полноценным инициирующим взрывчатым веществом. Это видно из данных Мойсака [6], а также Бубнова [1], показавших, что даже 2 г стифната свинца недостаточно для того, чтобы вызвать полную детонацию тетрила.

По данным Вальбаума [85], ТНРС в количестве 1 г не инициирует 0,4 ТЭНа (свободно насыпанного или запрессованного).

Неспособность стифната свинца, воспламененного непосредственно от бикфордова шнура, вызывать детонацию вторичного

заряда объясняется, по-видимому, небольшим, развиваемым при этом ускорением взрывчатого превращения.

По более новым данным, предельный заряд ТНРС для инициирования 1,25 г тетрила, спрессованного под давлением 98 кгс/см^2, равен около 1,5 г спрессованных под давлением 48 кгс/см^2 [33].

Скорость газового потока у ТНРС, как ее определил Смит [64] фотографированием отраженных волн взрыва, гораздо ниже, чем у гремучей ртути, и приближается к скорости потока газов пушечного пороха, как это видно из приведенных ниже данных:

Сктрость газового потока, м/с

Гремучая ртуть	1205
ТНРС	369
Пушечный порох	291

По работоспособности, характеризуемой величиной расширения свинцовой бомбы при взрыве, стифнат свинца стоит ниже известных инициирующих взрывчатых веществ, что видно из следующих данных Вальбаума [85] (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Инициирующее взрывчатое вещество	Приблизительная плотность, г/см^3	Глубина отверстия, мм	Расширение бомбы, мл
Стифнат свинца	1,8	30	29,1—29,3
Гремучая ртуть	1,7	31	38,1—38,7
Азид свинца	2,0	2S	32,0

С т о й к о с т ь   п р и   х р а н е н и и . Стифнат свинца стоек при хранении даже при повышенной температуре. Так, по данным Вальбаума, при двухмесячном хранении в открытой чашке, помещенной в термостат при температуре 65—70° С, состав стифната свинца не изменился; не изменились также его температура вспышки и воспламеняемость, тогда как для азида свинца последняя несколько снизилась, а гремучая ртуть в этих условиях теряет свои взрывчатые свойства.

По литературным данным, потери в массе при 105° С (в %):

за 3 ч	0,02
» 6 ч	0,23
» 9 ч	0,23

Энергия активации термического разложения вычислена по £ уравнению lg t = -f const, где t — задержка вспышки при абсолютной температуре T, для ТНРС:

безводного	59 ккал/моль
порошкообразного	57 ккал/моль [68]

Удельная теплоемкость ТНРС:

кал/г

при—50° С 0,141

» 0°С 0,158

» +25° С....................................... 0,164

» +50° С 0,167

Действие ядерного излучения на стифнат свинца. В 1958 г. была опубликована интересная работа [28] о влиянии ядерного излучения на разложение моногидрата стифната свинца. Исследовано термическое разложение при 197—228° С моногидрата стифната свинца как необлученного, так и облученного в реакторе, при этом показано, что облучение не влияет на характер зависимости давления образовавшегося газа от времени, но скорость процесса находится в зависимости от дозы.

ɣ-излучение Co^{60} мало влияет на последующее термическое разложение. Еще в 1955 г. Розенвассер [56] подвергал стифнат свинца облучению источниками Au^{198}, при этом проводились замеры объема газа до и после излучения. Испытания проводились при комнатной температуре, а также при температурах 40 и 71° С. Стифнат свинца оказался устойчивым к облучению.

Отрицательным свойством ТНРС является большая чувствительность к статическому электричеству, что неоднократно являлось причиной тяжелых несчастных случаев, особенно на операциях просейки и грануляции 25.

При пересыпке с лотков ТНРС, флегматизированного воском, электризация достигает наибольшего значения по сравнению с другими инициирующими ВВ и составляет около 3000 В. Меры по устранению накопления статического электричества сводятся к следующему:

1) увеличение объемной или поверхностной электропроводности;
2) применение тары из электропроводных материалов;
3) тщательное заземление всей аппаратуры;
4) поддержание повышенной относительной влажности воз- Духа.

Применение нормального стифната свинца. Нормальный стифнат свинца применяется в капсюлях-детонаторах в качестве добавки к азиду свинца для улучшения его воспламеняемости. ТНРС, запрессованный в виде отдельного слоя поверх азида свинца, одновременно защищает азид свинца от разлагающего действия на него углекислоты.

25 В американских патентах 1950, 1952 гг. [16] указывается, что при получении ТНРС с помощью концентрированного раствора КОН образуется кубическая форма ТНРС, очень устойчивая к статическому электричеству: не вспыхивает при напряжении 3000 В, тогда как обычный ТНРС дает *50%* вспышек при 700 В и 100% вспышек при 1500 В.

В ряде стран применяется смесь или изоморфные кристаллы азида и стифната свинца.

Широкое применение находит ТНРС для изготовления некорродирующих ударных составов; кроме того, он применяется в составах накольного действия, в капсюльных составах специальных электрозапалов и как самостоятельное ВВ в пиропатронах некоторых типов.

Получение тринитрорезорцината свинца. Бётгер и Вилль [13], а также Эрдман [23], изучая ряд солей стифниновой кислоты, получили свинцовую соль состава $PbC_6H0_8N_3$ • РЬО ■ $1{,}5H_20$.

О получении нормальной свинцовой соли тринитрорезорцина впервые сообщил Герц [35]. По Герцу, стифнат свинца можно получить с количественным выходом, если раствор свинцовой соли неорганической кислоты (например, нитрата свинца) в присутствии слабой органической кислоты (например, уксусной) вливать в очень разбавленный раствор щелочной или щелочноземельной соли тринитрорезорцина. В этих усовиях получается нормальный стифнат свинца, кристаллизующийся с одной молекулой воды.

Стифниновая кислота плохо растворяется в воде и для получения ТНРС ее необходимо переводить в растворимую соль щелочного или щелочноземельного металла. В результате реакции обменного разложения между стифнатом натрия (или другого металла) и нитратом свинца образуется ТНРС и растворимый нитрат натрия (или другого металла), при непосредственном же действии на стифниновую кислоту нитрата свинца образуется азотная кислота, разлагающая ТНРС:

$$C_eH(0H_2)(N0_2)_3 + Pb\,(N0_3)_2 \wedge C_6H0_2(N0_2)_3Pb + 2HN0_3;$$

$$C_6H(N0_2)_30_2Na_2 + Pb(N0_3)_2 \longrightarrow C_6H(N0_2)_30_2Pb + 2NaN0_3.$$

В 1927 г. профессор А. А. Солонина детально исследовал свойства ТНРС и разработал метод получения его.

Подробное описание лабораторного способа получения стифната свинца (нормальной соли) через стифнат натрия и нитрат свинца дал Штеттбахер [67]. В 1937 г. он изучил эту реакцию, влияние различных факторов на выход и свойства тринитрорезорцината свинца и сделал следующие выводы.

1. Чем выше качество стифниновой кислоты, тем больше выход ТНРС.
2. Порядок прилития растворов (сифната натрия к нитрату свинца или наоборот) не влияет существенно на качество получаемого продукта и его выход. Также не имеет значения, приливать ли уксусную кислоту к раствору стифната натрия или к раствору нитрата свинца.
3. Осаждать следует из кипящих растворов; при холодном осаждении, особенно при малых концентрациях реагирующих веществ, образуется желатинообразный осадок, который после сушки при воспламенении вспыхивает, а не детонирует.
4. Количество уксусной кислоты, применяемой для подкисле- ния, должно быть минимальным, достаточным для создания кислой среды (реакция с метилоранжем); при его увеличении выход ТНРС уменьшается.
5. При увеличении концентрации реагирующих веществ выход ТНРС повышается.

Все работы и патенты по промышленному призводству стифната свинца фактически развивают и совершенствуют два основных способа его получения: 1) через стифнат натрия; 2) через стифнат магния.

Производство тринитрорезорцината свинца. Тринитрорезорцинат свинца (ТНРС) получают нефлегматизированный (кристаллический) и флегматизированный [38]. В качестве флегматизатора-гранулятора с целью получения сыпучего продукта применяют различные вещества.

Нефлегматизированный ТНРС применяется в капельных составах, специальных электрозапалах, а также в составах наколь- ного действия.

Производство ТНРС относится к числу взрывоопасных операций (категория А-2). При обращении с ним должны соблюдаться осторожность и безусловное выполнение инструкции по ведению технологического процесса и правил по технике безопасности. Оборудование по производству ТНРС аналогично оборудованию по производству азида свинца.

Основные исходные продукты для производства ТНРС — стифниновая кислота, бикарбонат натрия, уксусная кислота, азотнокислый свинец, этиловый спирт.

Приготовление раствора стифната натрия. Раствор стифната натрия готовят в специальном фарфоровом или из нержавеющей стали баке, снабженном деревянной или пластмассовой механической мешалкой (40—50 об/мин).

Для получения ТНРС применяют 4%-ный раствор стифната натрия (концентрация раствора является расчетной величиной в пересчете на сухое вещество).

В бак-растворитель наливают воды (конденсата) до половины его объема; воду нагревают острым паром до 70—80° С и пускают в ход механическую мешалку. Затем осторожно засыпают в бак навеску стифниновой кислоты и переводят ее в стифнат натрия, для чего к раствору (суспензии) стифниновой кислоты приливают раствор бикарбоната и перемешивают в течение 40— 60 мин

$$C_6H(Ш_2)_3(OH)_2 + 2NaHC0_3 \longrightarrow C_6H(N0_2)_3(ONa_2) + 2C0_2 + 2H_20.$$

После загрузки натрия бак доливают водой до 300 л. Чтобы избежать образования основного стифната свинца при осаждении, раствор стифната натрия подкисляют уксусной кислотой из расчета 500 мл 75%-ной уксусной кислоты на 100 л раствора. После подкисления раствор перемешивают 40—60 мин. Приготовленный раствор стифната натрия самотеком спускают на вакуум-фильтр, где фильтруют через слой фланели или байки и мешок из фланели или байки, в который уложен двойной слой фильтровальной бумаги. В баке вакуум-фильтра раствор стифната натрия подогревают до 65—75° С, после чего он засасывается в мерники (цилиндрические сосуды из нержавеющей стали, имеющие нижний патрубок).

15%-ный раствор азотнокислого свинца приготовляют так же, как в производстве азида свинца с той лишь разницей, что перед засасыванием в мерники раствор азотнокислого свинца подогревают до температуры 65—75° С.

ТНРС осаждают в баке осаждения, представляющем собою цилиндрический сосуд из нержавеющей стали с наклонным днищем. Наклон сделан в сторону спускного штуцера с резиновым шлангом для спуска содержимого бака осаждения на воронку вакуум-фильтра.

Спускной шланг проходит через специальное зажимное приспособление (см. производство азида свинца, с. 221). Бак снабжен пластмассовой или деревянной механической мешалкой (40—60 об/мин). За работой мешалки наблюдают через систему зеркал. Бак установлен в отдельной кабине на деревянной подставке.

Сначала спускают в бак в два приема 21 л раствора азотнокислого свинца при температуре 65—75° С. Включают мешалку, спускают в бак 51 л раствора стифнат натрия при температуре 65—75°С и прибавляют 17 л раствора стифната натрия в течение 7—10 мин при температуре не выше 18° С.

В зимнее время бак предварительно нагревают горячей водой до 80—90° С, для чего заливают в него 3—4 ведра горячей воды и затем спускают ее на воронку вакуум-фильтра.

После спуска растворов дают выдержку при работающей мешалке в течение 10—15 мин. Маточный раствор отделяется от кристаллов ТНРС на воронке вакуум-фильтра, установленного в кабине фильтрации. Подготовка вакуум-фильтра к осаждению такая же, как при осаждении азида свинца.

После отсоса последней части маточного раствора остатки ТНРС смывают со стенок и дна бака водой через смывное кольцо бака осаждения; смывную воду отсасывают до исчезновения ее с поверхности ТНРС. После проверки полноты осаждения маточный раствор из бака вакуум-фильтра спускают в бак разложения и приступают к промывке ТНРС на воронке вакуум-фильтра водой (конденсатом) и спиртом (от остатков воды). При получении флегматизированного ТНРС для создания однородной среды между флегматизатором и флегматизируемым продуктом ТНРС на воронке вакуум-фильтра промывают бензолом; водой промывают через бак осаждения, спиртом — через промывное кольцо универсального приспособления (см. аналогичные операции в производстве азида свинца), воду и спирт отмеряют через мерники. Температура промывных жидкостей при получении ТНРС должна быть не ниже 20° С. Спиртом промывают в два приема по 1,5 л, бензолом (перед флегматизацией) — за один прием (1,5 л). Перед употреблением раствор флегматизатора фильтруют через фланель в алюминиевую или из нержавеющей стали кружку. Температура раствора, идущего на флегматизацию, должна быть 45—60° С.

Флегматизация ТНРС производится в кабине фильтрации на воронке вакуум-фильтра. Раствор флегматизатора заливают с помощью универсального приспособления после чего включают вакуум, доводят его до 100—200 мм рт. ст., затем выключают и дают выдержку 0,5—2 мин. После выдержки снова включают вакуум и отсасывают раствор флегматизатора при вакууме 200—400 мм в течение не менее 3 мин.

С воронки вакуум-фильтра ТНРС выгружают и переносят на стол при помощи специального подъемного приспособления (см. с. 222).

, Остатки ТНРС в маточном растворе и промывных жидкостях разлагают щелочью или содой в баке разложения, находящемся в смежной кабине с кабиной фильтрации. Бак снабжен деревянной или пластмассовой мешалкой и в нижней части штуцером с резиновым шлангом и зажимом. Раствор в бак разложения из бака вакуум-фильтра поступает самотеком по резиновому шлангу. Щелочь в бак разложения заливают из расчета 4 кг в пересчете на 100%-ную.

. Сушка ТНРС производится в вакуумном сушильном аппарате (см. сушку азида свинца).

После сушки лотки с флегматизированным ТНРС переносят для охлаждения в кабину провялки; охлаждать ТНРС следует не менее 15 мин. После охлаждения лотки с флегматизированным ТНРС переносят поочередно на ссыпку.

Из лотков ТНРС ссыпают в папковые коробки и сортируют, как это описано в производстве азида свинца (см. с. 223).

Коробки с сортированным ТНРС массой до 400 г каждая направляют в погребок для хранения (описание погребков см. на с. 224).

Основные правила по технике безопасности и охране труда на производстве ТНРС. Все операции производства ТНРС взрывоопасные. Пыль его ядовита, как и другие свинцовые соединения, поэтому при сортировке пыльного ТНРС следует закрывать рот и нос влажной марлевой повязкой. Просыпанный ТНРС должен быть немедленно убран марлей, хорошо смоченной водой.

При приготовлении раствора стифната натрия нельзя пользоваться деталями аппаратуры и приспособлениями, применявшимися ранее при приготовлении раствора азотнокислого свинца.

Воды, содержащие стифнат натрия, надлежит сливать только в бак разложения и разлагать.

Каждый аппарат, трубопровод и мерник следует употреблять только для раствора одного и того же материала. Перед спуском растворов в бак осаждения надо проверять положения шлангов над баком. Шланги должны быть прикреплены к баку так, чтобы они не задерживали мешалку.

Маточный раствор вместе с ТНРС из бака осаждения на воронку вакуум-фильтра спускают по резиновому шлангу. В производственной практике бывают случаи образования в шланге пробки из ТНРС. Механическое удаление такой пробки весьма опасная операция, снимать шланг со штуцера бака осаждения нельзя, так как между штуцером и шлангом могут быть кристаллы ТНРС, которые от трения могут дать вспышку и вызвать взрыв остальной массы ТНРС. Пробку удаляют промывкой шланга водой, подаваемой со стороны кабины фильтрации. Если пробка образовалась в начале спуска содержимого бака осаждения и удаление пробки водой может привести к переполнению бака осаждения, то в таких случаях допускается удалять пробку пуском пара из кабины фильтрации.

Наблюдение за процессами осаждения, промывки и флегмати- зации при включенных вакууме и мешалке следует вести через систему зеркал.

Запрещается входить в кабины осаждений, фильтрации, флегматизации, сушки, ссыпки и сортировки во время работы аппаратов.

При производстве и хранении ТНРС необходимо соблюдать исключительную осторожность. При работе с ТНРС ногти на руках у работающих должны быть коротко обрезаны. Не допускается носить металлические и стеклянные предметы. Категорически запрещается чем-либо ударять по ТНРС и давить на него, а также ударять по коробкам и лоткам с ТНРС. Во время грозы работы с ТНРС должны быть прекращены.

Ввиду высокой чувствительности ТНРС к статическому электричеству необходимо особенно тщательно изолировать все электрооборудование и заземлить аппаратуру (см. с. 226).

На некоторых довоенных немецких заводах при всех производственных операциях, где проводилась работа с сухим ТНРС, вспомогательное оборудование — столы, стеллажи, коробки для продуктов, ложки и т. д. — в целях борьбы с образованием зарядов

статического электричества делали электропроводными, что достигалось применением электропроводной резины и покрытием тонким слоем графита поверхностей перечисленного оборудования. Часто для изготовления оборудования применяли так называемый графитованный прессшпан.

П о л у ч е н и е с т и ф н а т а с в и н ц а ч е р е з с т и ф н а т м а г н и я . Наряду с получением ТНРС через стифнат натрия в литературе имеются данные по его получению через стифнат магния.

В 1931 г. Майльс [50, 5] для получения зад&нной кристаллической структуры стифната свинца получил его через магниевую соль. Анализ продукта показал тот же состав, что и в случае получения через стифнат натрия.

В 1935 г появился американский патент [77], в котором было предложено получать нормальный стифнат свинца через стифнат магния в присутствии свободной стифниновой кислоты.

Высокая растворимость стифната магния в воде 26 позволяет хранить, по данным патента, 30%-ный раствор его даже на холоде. Это позволяет полученную стифниновую кислоту без сушки непосредственно переводить в раствор стифната магния и хранить этот раствор. По данным патента, стоимость одной операции осаждени́я снижается в 3—5 раз.

Стифнат свинца через стифнат магния получают следующим образом. В суспензию стифниновой кислоты в воде присыпают требуемое количество карбоната магния или окиси магния. Для подкисления раствора, чтобы избежать получения примеси основной соли, рекомендуется не добавлять уксусную кислоту, а брать стифниновую кислоту с некоторым избытком. По данным патента, наилучший результат получается, если брать избыток стифниновой кислоты к количестве 0,5—5%, причем он должен изменяться с концентрацией раствора. Как указывается в патенте, этот способ, кроме экономичности, обладает тем преимуществом, что обеспечивает получение однородных компактных кристаллов с хорошей гравиметрической плотностью.

Вальбаум [85], получая стифнат свинца по указанному американскому патенту, приводит рецепт лабораторного получения продукта. К суспензии 30 г тринитрорезорцина в воде прибавляют окись магния до тех пор, пока раствор не станет прозрачным; при этом остается небольшой избыток тринитрорезорцина. Раствор 60 г нитрата свинца в 225 мл воды нагревают на водяной бане, к нему при сильном перемешивании по каплям приливают раствор стифната магния. При появлении первого помутнения образующиеся кристаллы исследуют под микроскопом. По окончании осаждения перемешивание продолжают до полного охлаждения во избежание последующей кристаллизации в виде крупных кристаллов. Затем производят отфильт- ровывание кристаллов, промывку и сушку. Получают выход 90% теоретического. Продукт представляет собою коричнево- красные кристаллики, содержащие 44,2% свинца (теоретическое содержание 44,25%).

В Германии в период второй мировой войны получали нормальный стифнат свинца через стифнат магния как периодическим, так и непрерывным путем. На немецких заводах стифниновую кислоту не

---

26 Одна массовая часть стифната магния растворяется при 20° С в 1,7 массовых частях воды, тогда как при той же температуре одна часть стифната натрия растворяется в 28 частях воды.

сушили, а сразу же из свежеприготовленной стифниновой кислоты и окиси магния (не содержащей иона $S0_4$) получали стифнат магния. Кислую среду при осаждении ТНРС создавали избытком стифниновой кислоты, который брали таким, чтобы на 100 мл 30%-ного раствора стифната магния пошло 5—6 мл нормального раствора натриевой щелочи (индикатор — лакмус).

Осаждение стифната свинца вели периодически или в колонной установке непрерывного действия (Майснер) аналогично получению азида свинца.

Ниже приводится описание способов периодического и непрерывного производства тринитрорезорцината свинца на установках, построенных фирмой Майснер в Германии.

П о л у ч е н и е Т Н Р С н а у с т а н о в к е п е р и о д и ч е с к о г о д е й с т в и я. Азотнокислый свинец в количестве 100 кг растворяют в 300 л воды. На одно осаждение ТНРС берут 20 л данного раствора азотнокислого свинца. На завод поступает раствор стифната магния плотностью 30° Б оме, и его разбавляют до 6° Боме. На одно осаждение ТНРС берут 60 л такого раствора. Осаждение ведут в котле Михайлова так же, как и осаждение азида свинца. В котел вливают 60 л стифната магния и нагревают до 65° С, а затем при работающей мешалке в течение 30 мин приливают 20 л раствора азотнокислого свинца. Сливание, фильтрацию и промывку ТНРС ведут так, как указано для азида свинца.

Для снаряжения азидных капсюлей-детонаторов № 8 применяют смесь азида свинца с ТНРС. Азид свинца смешивают с ТНРС вручную перед сушкой с помощью пластмассовой , гребенки; для этого берут 500 г азида свинца и тщательно перемешивают вручную со 130 г ТНРС на папковом лотке.

Н е п р е р ы в н о е п о л у ч е н и е Т Н Р С з а к л ю ч а е т с я в с л е д у ю щ е м. Раствор стифната магния приготовляют в баке из нержавеющей стали емкостью 700 л, имеющем пропеллерную мешалку. В бак наливают 550 л дистиллированной воды и загружают 42 кг стифниновой кислоты влажностью 12%; включают мешалку и в рубашку бака подают пар для нагревания раствора до 70° С. Окись магния (сухую) в количестве 5,5—6 кг медленно добавляют при постоянной температуре 70° С. Когда добавлено 5 кг, отбирают пробу 100 мл раствора, которую титруют нормальным раствором едкого натрия в присутствии лакмусовой бумаги. Титрование можно проводить в присутствии фенолфталеина, в этом случае берут 10 см® раствора и разбавляют его водой. Если от 1—2 капель титрованного раствора щелочи цвет лакмусовой бумаги изменяется, то больше окиси магния не добавляют, а если титрованного раствора расходуется больше, то окись магния продолжают добавлять. Реакция раствора должна быть слабо кислой, и готовый раствор должен иметь плотность 6° Боме.

При 70° С раствор приготовляют в течение 2,5 ч. Горячий раствор стифната магния через керамические фильтрующие трубки насосом перекачивают вверх в бак хранения, причем подачу пара в рубашку бака растворения прекращают.

Азотнокислый свинец растворяют также, как при производстве азида свинца. Берут 300 л дистиллированной воды, 90 кг азотнокислого свинца и растворяют при работающей мешалке в течение 3 ч при комнатной температуре. Раствор через керамические фильтрующие трубки подают насосом вверх в бак хранения (мерник). Раствор стифната магния плотностью 6° Боме в мернике для стифната подогревают до 55° С, раствор азотнокислого свинца — до 40—45° С.

Верхняя стальная часть колонки (рис. 3.4) осаждения имеет водяную рубашку, в которую снизу насосом подают горячую воду с температурой 50—52° С, подогреваемую в паросмесителе с автоматической регулировкой подачи пара; на входящей линии имеется термометр, показывающий на 1° С ниже.

Давление воздуха для перемешивания содержимого колонки 0,6—1 кгс/см^2.

Колонка состоит из трех частей: верхней и нижней стальных, хорошо внутри отшлифованных, и средней цилиндрической стеклянной (рис. 3.5). Для показаний уровня растворов в колонке имеется сообщающееся с нижней частью колонки колено со стеклянной трубкой, вверху имеющей красную отметку, показывающую объем 60 л в колонке, и сливную стеклянную трубку, предохраняющую от переполнения колонки. Колонка закрывается алюминиевой обрезиненной крышкой.

Перед началом работы колонку на одну треть заполняют дистиллированной водой, после чего вливают раствор азотнокислого свинца; затем через 5 мин открывают кран стифната магния.

Скорость сливания растворов: азотнокислого свинца 12 л/ч, стифната магния 42 л/ч. Если в растворе плавает коллоидальный ТНРС, то в колонку вливают 200 см^3 крепкой уксусной кислоты. Под колонкой, как и при получении азида свинца, имеются два нутч-фильтра.

Во избежание забивания спускного резиного шланга кристаллическим ТНРС необходимо 1—2 раза в час открывать зажим шланга так, чтобы маточный раствор с ТНРС спускался на полном сечении шланга. Сжатый воздух подают в колонку по изогнутой U-образной трубке. Производительность колонки 26—• 28 кг ТНРС за 8 ч.

По окончании работы колонку освобождают от маточного раствора, заполняют на три четверти объема водой, в которую добавляется 40 кг соды при перемешивании сжатым воздухом. С этим раствором колонку оставляют до следующего дня, когда перед началом работы содержимое колонки вновь перемешивают сжатым воздухом и спускают в ведра, откуда переливают в баки разложения. Баки вакуум-фильтров промывают содовой водой.

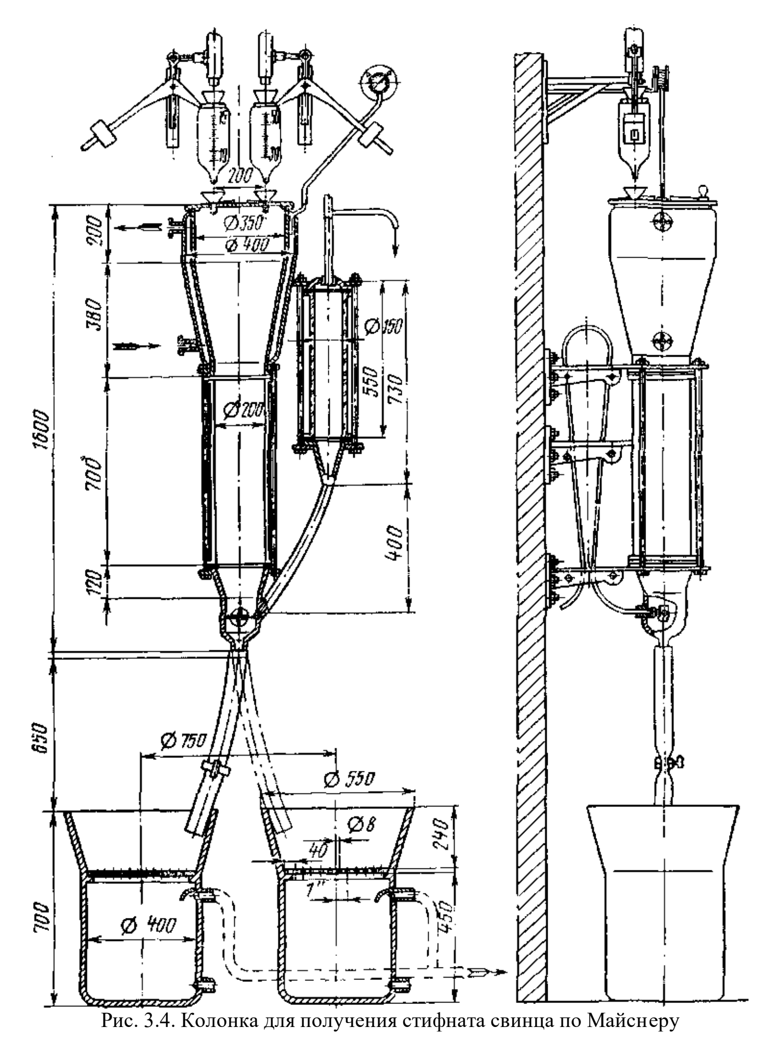


Рис. 3.4. Колонка для получения стифната свинца по Майснеру

При осаждении контролируют, чтобы не было сростков двойных кристаллов; кристаллы ТНРС больше, чем у азида свинца.

Промытый ТНРС в количестве 2—3 кг снимают с вакуум- фильтра вместе с фильтрующей салфеткой и укладывают с салфеткой в папковые коробки, которые переносят в погреб хранения.

ТНРС сушат в помещении сушки (где лотки, полы и стеллажи покрыты электропроводящей резиной) горячим воздухом с температурой 35° С в течение 8 ч. Производительность 28 кг в смену. Стены и потолок сушилки оклеены тканью и окрашены масляной краской.

Высушенный ТНРС вручную в тамбуре ссыпают в резиновые коробки из токопроводящей резины, которые закрывают свободно одевающимися резиновыми крышками.

На некоторых заводах к раствору стифната магния добавляют 20%-ный раствор графита в количестве 10 г на литр раствора стифната магния, чтобы обеспечить введение его в ТНРС и этим облегчить снятие заряда статического электричества, возникающего, в ТНРС при сушке, просейке и т. д.

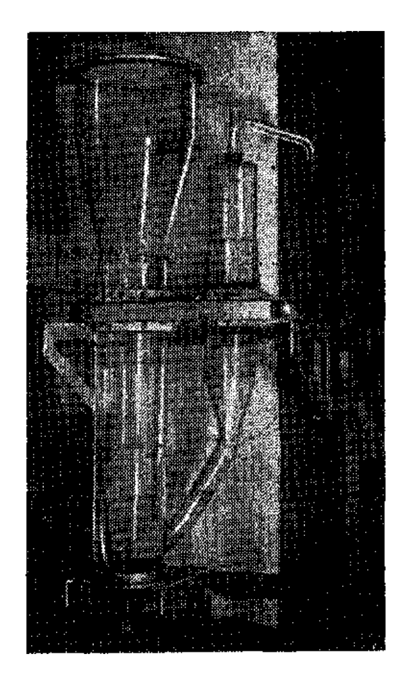


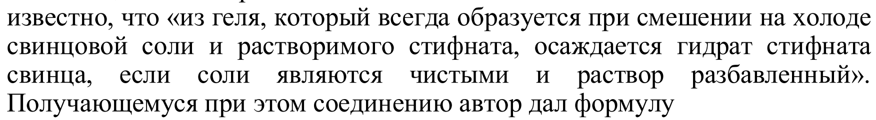
Рис. 3.5. Средняя часть колонки

Процесс осаждения контролируют микроскопическим исследованием на однородность кристаллов и отсутствие пыли.

Продукт имеет следующие свойства: величина кристаллов 0,12—0,18 мм, содержание свинца 43,9—44,2%, влажность до 0,5%, гравиметрическая плотность 1,0—1,5 г/см³.

Как известно, при получении стифната свинца через стифнат натрия продукт имеет, в лучшем случае, гравиметрическую плотность 0,7—0,8 г/см³.

П о л у ч е н и е г и д р а т а с т и ф н а т а с в и н ц а . Из работы Майльса известно, что «из геля, который всегда образуется при смешении на холоде свинцовой соли и растворимого стифната, осаждается гидрат стифната свинца, если соли являются чистыми и раствор разбавленный». Получающемуся при этом соединению автор дал формулу



$$C_6H(NO_2)_3(OH)_2PbO \cdot H_2O.$$

Дигидрат стифната свинца лучше получать через стифнат магния. К суспензии 10,8 г стифниновой кислоты в 150 мл воды прибавляют при нагревании 1,61 г окиси магния. Раствор разбавляют десятикратным количеством воды и охлаждают до 9° С. При этой температуре к раствору прибавляют эквивалентное количество нитрата свинца (13,5 г), растворенного в 1500 мл

воды. Из образовавшегося светло-желтого геля через 6 ч (без перемешивания) выкристаллизовываются красные иглы, а через 18 ч кристаллизация заканчивается. Красные иглы отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром и высушивают над хлористым кальцием до постоянной массы.

Соли щелочных металлов и аммония

Из солей щелочных металлов до сих пор получены лишь натриевые и калиевые соли, а также соли аммония.

Соли натрия

К и с л ы й с т и ф н а т н а т р и я. Эйнбек и Яблонский [21] получили кислую натриевую соль путем взаимодействия растворенной в 30 частях спирта стифниновой кислоты со спиртовым раствором теоретически необходимого количества едкого натрия.

По данным авторов, соль представляет собою кристаллогидрат с тремя молекулами воды $C_eH(N0_2)_30H0Na$• $3H_20$. При нагревании до 100° С удаляется лишь одна молекула воды, дальнейшего удаления кристаллизационной воды авторы не проводили, так как соль взрывается при температуре 120—140° С.

С р е д н и й с т и ф н а т н а т р и я впервые был получен Бетгером и Биллем [13], которые на основании элементарного анализа и определения натрия в виде сульфата установили, что соль кристализуется с 2,5 молекулами воды и имеет состав $C_eH(N0_2)_3(0Na)_2$-2,5H_20. По данным авторов, эта соль легко растворяется в воде, выделяется в виде светло-желтых игл. Соль теряет кристаллизационную воду при 100° С, при медленном нагревании взрывается очень сильно.

Эйнбек и Яблонский получили средний стифнат натрия, разбавляя спиртовой раствор кислого стифната натрия тремя частями спирта и смешивая со спиртовой щелочью в соотношении, обеспечивающем получение средней соли. После перекристаллизации из воды авторы получили средний стифнат натрия.

Средний стифнат натрия, как хорошо растворяющийся в воде, применяется для получения нормального стифната свинца. Соль кристаллизуется с тремя молекулами воды, из которых две удаляются при 65—70° С и одна — при 100—105° С.

Средний стифнат натрия — желтые иголочки, группирующиеся в комочки, сравнительно трудно растворяющиеся в холодной воде и удовлетворительно в горячей.

Температура вспышки среднего стифната натрия (с тремя молекулами воды) 331° С при 5-секундной задержке, а безводного стифната натрия 297° С.

Б е з в о д н ы й с т и ф н а т с в и н ц а значительно чувствительнее к удару, чем водный.

К трению в фарфоровой ступке (с песком) соли мало чувствительны и обладают плохой восприимчивостью к лучу огня; при хранении с повышенной температурой (60—65° С) соли стойки (кристаллогидрат теряет свою кристаллизационную воду).

Соли калия

Кислый стифнат калия впервые получили Бет- гер и Билль действием на раствор стифниновой кислоты раствором карбоната калия. Эйнбек и Яблонский приготовили препарат действием 20%-ного спиртового раствора ацетата калия на раствор стифниновой кислоты в 30 частях спирта. Кислый стифнат кристаллизуется с одной молекулой воды.

Кислый стифнат калия — лимонно-желтые мелкие кристаллы с гравиметрической плотностью 0,9—1,05 г/см^3, плохо растворимые в холодной воде, легче — в горячей (но значительно хуже, чем средняя соль. Водный раствор окрашивает лакмус в красный цвет. Кислый стифнат калия в органических растворителях растворяется значительно хуже, чем в воде, причем легче растворяется в ацетоне и бензине, очень трудно — в спирте, эфире, бензоле, этилацетоне и гексане.

В отношении гигроскопичности (при хранении над водой при рассеянном свете, температура 15—17° С) оказалось, что безводный кислый стифнат калия уже в первые дни опыта переходит в гидратированную форму и, кроме того, поглощает еще гигроскопическую влагу в большей степени, чем та же соль в состоянии кристаллогидратов.

Температура вспышки для безводной соли и для соли с одной молекулой воды 230° С. К трению мало чувствителен.

Безводный кислый стифнат калия хорошо восприимчив к лучу огня. Для детонации безводной соли необходимо иметь 0,04 г азида свинца, для детонации кислой соли с одной молекулой воды — 0,06 г азида свинца; по бризантности уступает стифнату свинца. При хранении при 60—65° С кислый стифнат калия, кристаллизующийся с одной молекулой воды, быстро теряет кристаллизационную воду и в дальнейшем (через 700 ч) не изменяется.

Средний стифнат калия. В литературе имеется много работ, посвященных его характеристике [23, 13, 48, 2, 21]. К сожалению, данные различных авторов противоречивы и по ним трудно составить общую характеристику стифната калия.

В одном английском патенте [15] средний стифнат калия был предложен для снаряжения капсюлей-детонаторов и капсюлей-воспламенителей.

Средний стифнат калия может быть получен из стифниновой кислоты и карбоната калия, а также из стифниновой кислоты и едкого калия. При всех условиях средний стифнат калия кристаллизуется с одной молекулой воды, удаляемой при 105—110° С

(без вакуума), причем стабильная его окраска оранжевая. Гравиметрическая плотность кристаллов 0,4—0,45 г/см^3.

Температура вспышки при 5-секундной задержке среднего безводного стифната калия 322° С, с одной молекулой воды 326° С.

Безводный стифнат калия обладает удовлетворительной восприимчивостью к лучу огня.

По восприимчивости к детонации средний стифнат калия менее восприимчив, чем кислый, по бризантности он также уступает кислому стифнату калия; при нагревании (60—65° С) вполне стоек.

Соли аммония

Средний стифнат аммония получен Бетгером и Биллем [13] при действии на водный раствор стифниновой кислоты карбонатом аммония. Он не содержит кристаллизацио- ной воды. Кислый стифнат аммония получен авторами аналогичным путем.

Средний стифнат аммония может быть получен из стифниновой кислоты и раствора аммиака (причем он кристаллизуется в виде оранжево-желтых кристаллов) без воды.

Соль удовлетворительно растворяется в холодной воде и хорошо в горячей; в органических растворителях растворяется хуже.

Кислый стифнат аммония получен из стифниновой кислоты и углекислого аммония. Анализ соли показал, что она содержит одну молекулу кристаллизационной воды, удаляемую при 65° С без изменения цвета и формы кристаллов.

Кислый стифнат аммония — лимонно-желтые иглы, в воде растворяются хуже средней соли, в бензине и ацетоне — лучше нее.

Температура вспышки кислого безводного 290° С (с одной молекулой воды 289° С), среднего 297° С. Восприимчивость к лучу огня плохая.

Средний стифнат аммония не детонирует от 0,8 г азида свинца.

Стифнаты щелочноземельных металлов

Стифнат магния впервые получен Бетгером и Биллем, которые, не указав состава соли, лишь отметили, что она исключительно легко растворяется в воде. При хранении очень концентрированного раствора магниевой соли над серной кислотой она выпадает в виде светло-желтых иголочек. По мнению авторов, стифнат магния образует кристаллы, содержащие кристаллизационную воду.

Майрих получил магниевую соль состава $C_6H(N0_2)_30_2Mg\text{-}4H_20$.

Очень хорошей растворимостью в воде магниевой соли пользуются для получения через стифнат магния стифната свинца.

Стифнат магния получается из стифниновой кислоты и углекислого магния и из стифниновой кислоты и окиси магния. При

этом стифниновая кислота реагирует с углекислым магнием или окисью магния только при эквивалентных количествах последних или при избытке стифниновой кислоты. Стифнат магния не выкристаллизовывается даже при длительном хранении почти полностью выпаренного раствора над серной кислотой; при этом выпадают игольчатые оранжевые кристаллики, группирующиеся в звездочки. Анализ полученных таким путем кристаллов показал, что стифнат магния кристаллизуется с четырьмя молекулами воды, из которых две удаляются при 65—70° С, одна — при 105° С и последняя — только при 160° С и вакууме 60 мм рт. ст.

Моногидрат стифната магния при 105° С имеет красный цвет, а при охлаждении он желтеет. Безводный стифнат магния — иголочки коричневато-желтого цвета. Температура вспышки, стифнатов магния характеризуется следующими данными: с четырьмя молекулами воды 323° С, с одной молекулой воды 310° С, безводный 311° С.

Стифнат магния с четырьмя молекулами воды не восприимчив к детонации (не детонирует от 0,8 г азида свинца); безводный детонирует от 2,28 г азида свинца.

С т и ф н а т к а л ь ц и я получен Бетгером и Биллем в виде светло-желтых игл состава $C_6H(N0_2)_30_2Ca$-$4H_20$, легко растворимых в воде. При 100° С соль теряет 1,5 молекулы воды. Способ получения соли и ее свойства авторами не указаны.

С т и ф н а т с т р о н ц и я получен Бетгером и Биллем в виде длинных светло-желтых игл состава C_eH $(N0_2)_30_2Sr$-$2H_20$, легко растворяется в воде; при 100° С соль теряет 1,5 молекулы воды.

С т и ф н а т б а р и я . Из стифнатов щелочных и щелочно-земельных металлов наибольший интерес представляет стифнат бария.

Литературные данные по составу и прочности кристаллогидрата этой соли противоречивы. Так, Эрдман [23] получил стифнат бария в виде светло-желтых кристаллов; состав соли автор не определял и способ получения ее не указал. Бетгер и Билль получили стифнат бария состава C_6H $(N0_2)_30_2Ba \cdot 2,5H_20$ разложением углекислого бария при кипячении с водным раствором стифниновой кислоты. Стенгоуз [66] предложил для стифната бария формулу $C_eH(N0_2)_30_2Ba$-$3H_20$. Он характеризует соль как светло-желтые мелкие ромбические листочки, теряющие кристаллизационную воду при температуре выше 100° С и взрывающие при более сильном нагревании с исключительной силой. Способ получения соли не указан. По Гриссу [34], стифнат бария кристаллизуется в виде маленьких желтых призм состава $C_6H(N0_2)_30_2Ba$-$3H_20$, полностью теряющих кристаллизационную воду около 200° С. Зальковский [58] получил бариевую соль состава $C_6H(N0_2)_30_2Ba$-H_20.

Литературные данные о взрывчатых свойствах бариевой соли стифниновой кислоты отсутствуют, хотя все указанные выше

исследователи отметили, что при нагревании она взрывается с исключительной силой.

В немецком патенте 1933 г. [32] утверждается, что безводная бариевая соль стифниновой кислоты по взрывчатым свойствам не хуже свинцовой соли и более безопасна в производстве и обращении. Аналогичные утверждения имеются и во французском патенте [27] 1933 г. Позднее появилось много работ, посвященных методам получения и свойствам стифната бария. Обобщая их, следует отметить:

1. Безводный стифнат бария при всех изученных реакциях непосредственно не получается.

2. Стифнат бария получается в виде двух кристаллогидратов: с одной молекулой и с тремя молекулами воды.

3. Кристаллогидрат с одной молекулой воды существует в виде трех изомеров:

а) желтый лабильной формы, соответствующей энольной форме стифниновой кислоты;

б) красный лабильной формы, соответствующей кето-эноль- ной форме стифниновой кислоты, вернее, ее аци-форме;

в) желтый стабильной соли, соответствующей дикетонной форме стифниновой кислоты.

Желтая лабильная форма образуется из красной при растворении последней и охлаждении раствора.

Красная соль легче всего образуется из свежеприготовленной стифниновой кислоты и углекислого бария, взятых в эквивалентных количествах.

В растворе красная соль неустойчива и быстро переходит в желтую. На устойчивость красной соли отрицательно влияет кислая среда, большой избыток растворителя, избыток минеральной соли, применяемой для осаждения, присутствие динитро- резорцина в тринитрорезорцине.

Желтая стабильная соль образуется при различных условиях и легче из кислоты давнего изготовления, в кислой среде, при избытке осадителя. Она может быть получена из стифниновой кислоты и углекислого бария через растворимые соли кислоты и нитрат бария.

4. Безводный стифнат бария получается лишь при обезвоживании красной или желтой соли. При хранении на воздухе безводная соль обратно поглощает воду очень медленно.

5. Кристаллогидрат стифната бария с тремя молекулами воды— оранжево-желтые иголочки, растворяющиеся в воде легче, чем все указанные выше соли; при 105° С теряет две молекулы кристаллизационной воды, при 160° С и вакууме 680 мм рт.ст. теряет последнюю молекулу. После обезвоживания дает красные иглы, при хранении переходящие в оранжевые.

Тригидрат стифната бария обрзуется в качестве примеси при получении кристаллогидрата с одной молекулой воды через растворимые стифнаты. Получению его способствуют низкая кон

центрация реагирующих компонентов в отсутствии перемешивания. Легче всего он образуется из стифниновой кислоты и уксуснокислого бария.

По своим свойствам красный стифнат бария с одной молекулой воды — ромбические кристаллы, плотностью 2,581, очень трудно растворяющиеся в холодной и легче в горячей воде. При растворении красной соли в горячей воде образуется темно-оранжевый раствор, из которого при охлаждении выпадают светло-желтые листочки лабильной соли, не похожие на желтые стабильные кристаллы.

Красный стифнат бария не растворяется в спирте и эфире, почти не растворяется в других обычно применяемых органических растворителях (бензоле, хлороформе, этилацетате, гексане, дихлорэтане).

Гидрат теряет кристаллизационную воду при 160° С и вакууме 680 мм рт. ст., становясь при этом оранжево-желтым.

Лимонно-желтый стабильный кристаллогидрат с одной молекулой воды — призмы, плотностью 2,625, в воде, даже кипящей, растворяется трудно (примерно в 2,5 раза менее растворим, чем красная соль). При обезвоживании при 160° С (вакуум 680 мм рт. ст.) кристаллы желтого стабильного кристаллогидрата становятся оранжево-желтыми (безводными).

При изучении гигроскопичности стифната бария было найдено, что безводный стифнат в первые же сутки хранения во влажном воздухе становится гидратом, поглощая сверх того еще гигроскопическую влагу.

Гигроскопичность бариевых солей невысокая (ниже гигроскопичности азида свинца). Увеличение массы во влажном воздухе в зависимости от времени хранения составило:

Время хранения, сут	3	10	20	30	60
Стифнат бария, %:					
безводный	4,35	4,75	4,85	4,85	4,85
желтый	0,03	0,04	0,04	0.04	0,06
красный	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05
Азид свинца, %	0,12	0,27	0,45	0,39	0,40

Ниже приводятся данные, характеризующие взрывчатые свойства стифнатов бария.

Температура вспышки (в °С) стифната бария при 5-секунд- ной задержке:

желтый	356
красный	361
безводный	346
игольчатый	280—320
игольчатый безводный	285

Чувствительность к лучу огня стифната бар ия(максималь- ная высота (в см), дающая 100% вспышки, без запрессовки):

желтый	1
красный	1,5
безводный	5
игольчатый	0,5
игольчатый безводный	1

По бризантности стифнат бария с одной молекулой воды (желтый) и безводный несколько уступают стифнату свинца.

При проверке стойкости оказалось, что стифнат бария (желтый) при нагреве до 60—65° С через 700 ч потерял в массе 0,03% . Безводный стифнат бария нагревали при 160° С в течение 3 ч, при этом потеря в массе была 0,06%.

Из полученных данных следует, что стифнат бария представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Стифнаты серебра, меди, цинка, кадмия и ртути

Из солей металлов второй подгруппы I группы периодической системы известны стифнаты серебра и меди.

С т и ф н а т с е р е б р а. Эрдман [23] получил стифнат серебра, смешивая горячий водный раствор стифната аммония с раствором азотнокислого серебра, в виде коричнево-желтых листочков, состав которых автор не изучал.

Бетгер и Билль получили стифнат серебра в виде плохо растворяющегося объемистого светло-желтого кристаллического осадка, смешивая умеренно концентрированный раствор нитрата серебра, нагретый до 60° С, с раствором стифната калия, или действуя карбонатом серебра при той же температуре на раствор стифниновой кислоты. При очень медленной кристаллизации получались крупные, подобно пальмовым листьям, пластинки. Высушенный при 100° С стифнат серебра, по данным авторов, содержит еще 0,5 молекулы воды. На стифнат серебра выдан ряд американских и канадских патентов [16].

Для получения стифната серебра можно использовать два способа: 1) взаимодействие нормального стифната калия и азотнокислого серебра и 2) взаимодействие аммонийной соли стифниновой кислоты и азотнокислого серебра. Опыты показали, что стифнат серебра может быть получен безводным и с одной молекулой воды.

Одноводный стифнат серебра — светло-желтые хлопья, легче растворяющиеся в воде, чем безводный стифнат серебра; кристаллизационную воду теряет при 65° С, становясь при этом коричневато-желтым.

Безводный стифнат серебра в воде растворяется плохо; получается в виде коричнево-желтых чешуек с гравиметрической плотностью 0,3—0,35 г/см^3. Температура вспышки 286° С (при 5-секундной задержке). К удару сравнительно чувствителен: работа удара 1,1 кгс-м/см^2 (порядка стифната свинца). Хорошая восприимчивость к лучу огня и к детонации (минимальный заряд азида свинца 0,05 г); достаточно стоек при нагревании.

С т и ф н а т м е д и. Стифниновокислая медь (окисная) получена Бетгером и Биллем при действии углекислой меди на раствор стифниновой кислоты. Соль имеет состав $C_6H(N0_2)_30_2Cu*4H_20$. При 100° С удаляются три молекулы воды. Соль при нагревании взрывается с большой силой. Соль одновалентной меди не получена.

С т и ф н а т ы ц и н к а, к а д м и я и р т у т и. Из стифнатов металлов побочной подгруппы II группы периодической системы известны стифнаты цинка, кадмия и ртути.

Стифнат цинка получен при взаимодействии углекислого цинка с раствором стифниновой кислоты; он является самой легко растворяющейся и гигроскопичной из всех солей этой кислоты.

Стифнат цинка выкристаллизовывается лишь из очень концентрированного раствора при хранении его над серной кислотой. Высушенная при 100° С соль содержит еще 2,5 молекулы воды.

Майрих 145] получил цинковую соль в виде желтых чешуек состава $C_6H(N0_2)_30_2Zn \cdot 18H_20$.

Вследствие исключительно хорошей растворяемости стифната цинка в воде в патентах последних лет он фигурирует в качестве исходной соли для получения стифната свинца.

Стифнат кадмия получен Майрихом в виде крупных желтых иголочек. В некоторых патентах стифнат кадмия наряду со стиф- натом цинка также предлагается как исходная соль при получении стифната свинца.

Майрих получил стифнат одновалентной ртути состава $C_6H(N0_2)_30_2Hg$-$9H_20$ и стифнаты двухвалентной ртути состава $Hg[C_6H(N0_2)_30H0]_2$-$18H_20$ при действии азотнокислой (окисной) ртути на стифнат аммония и состава $Hg[C_6H(N0_2)_30H0]_2$-$5H_20$ при кипячении окиси ртути с водным раствором стифниновой кислоты.

Стифнаты марганца, железа, кобальта и никеля

Стифнат марганца (двухвалентного) получен Бетгером и Биллем путем разложения стифната бария сернокислым марганцем. Соль очень легко растворяется в воде и выпадает из концентрированного раствора (при хранении над серной кислотой) в виде светло-желтых ромбических пластинок. При нагревании соль становится красной, затем расплывается в кристаллизационной воде и сгорает сравнительно спокойно. Соль имеет состав Мп $[C_6H\ (N0_2)_3\ OHO]_2$ - $12H_20$.

Стифнат железа (закисного) получен Бетгером и Биллем взаимодействием стифната бария с сернокислым железом (двухвалентным); он легко растворяется в воде и трудно кристаллизуется в виде темно-зеленых неясных кристаллов, которые очень легко окисляются. Стифнат двухвалентного железа имеет состав $C_6H(N0_2)_30_2Fe$ -$20H_20$.

Стифнат кобальта, по данным Бетгера и Билля, представляет собою легко растворяющуюся соль, кристаллы которой выпадают из очень концентрированного раствора в виде светло-коричневых игл и имеют состав $C_6H(N0_2)_30_2Co$-$4{,}5H_20$.

Стифнат никеля, по данным Бетгера и Билля, легко растворяется в воде и трудно выкристаллизовывается; при нагревании взрывается с большой силой.

Майрих [45] получил никелевую соль стифниновой кислоты в виде зеленых треугольных пластинок состава $C_6H(N0_2)_30_2Ni$-$20H_20$.

В 1952 г. при взаимодействии стифниновой кислоты с гидратом окиси никеля в водно-гидразинной среде был получен [47] тригидразиноникелостифнат

O

O_2N — NO_2 — $Ni \cdot 3N_2H_4$

O_2N

O

Некоторые производные нормального стифната свинца

В патентной литературе предложен ряд производных нормального стифната свинца.

Еще в немецком патенте 1923 г. [31] было указано, что при внесении в раствор тринитрорезорцина эквивалентного количества окиси свинца получается соединение, по содержанию свинца соответствующее безводному стифнату свинца. Если же взять окиси свинца больше, то по данным другого немецкого патента [72] образуется продукт соединения трех молекул окиси свинца с одной молекулой стифната свинца $C_6H(N0_2)_30_2Pb\text{-}3Pb0$. Продукт представляет собой красный порошок с температурой вспышки 255° С.

В американском патенте 1943 г. [78] для воспламенительной смеси предложена двойная соль стифната свинца с ацетатом свинца, получаемая смешением растворов тринитрорезорцина и ацетата свинца при 40—70° С. В другом американском патенте [78] для использования в капсюлях-детонаторах и капсюлях-воспламени- телях предложена комплексная соль стифната свинца с гипофосфа- том свинца. По данным патента, соль содержит эквимолекулярные соотношения их и образуется при взаимодействии указанных солей в водном растворе при температуре 70° С.

В 1953 г. в американском патенте [79] в качестве воспламени- тельных составов для электровоспламенителей предложены алкил- свинцовые соли тринитрорезорцина, в которых свинец находится в его наибольшей валентности (четырехвалентный).

В качестве примеров таких соединений можно указать бистри-этилстифнат свинца

$OPb(CH_2-CH_8)_3$

$N0_3$ 0,N

$OPb(CH_2 —CH_3)_3$

$N0_2$

и бисдиэтилстифнат свинца

$OPb(CH_2 — CH_3)_2OH$

0_2N

NO,

$OPb(CH_2 —CH_3)_2OH$

NO,

Минимальный ток, вызывающий вспышку вещества, равен для незапрессованного вещества 0,31 А, для спрессованного 0,36 А [79], для ТНРС соответственно 0,40 и 0,47 А.

Основной стифнат свинца

Для получения дешевых взрывчатых веществ, хорошо восприимчивых к лучу огня, был предложен ряд основных свинцовых солей тринитрокрезилатов, тринитрорезорцинатов, тринитрофлор- глюцинатов и др. Так, в американском патенте 1933 г. [80] основной стифнат свинца предложено получать действием раствора нитрата свинца с добавкой аммиака на водный раствор стифниновой кислоты; получается аморфный продукт канареечно-желтого цвета состава

O ч

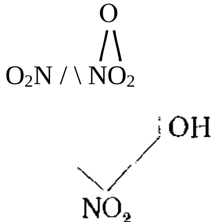
NO_a \ 0,N рь. $Pb(OH)_2$

o/

NO,

В американском патенте 1941 г. [81] предложено изготовлять желтый основной стифнат свинца в виде желтых ромбических кристаллов.

Основной стифнат свинца, который получается как примесь к нормальному стифнату свинца, если осаждение последнего вести в нейтральной или слабо щелочной среде, имеет, по данным Майльса [50, 5], уже другой состав и строение, т. е.



Основной стифнат свинца состава $C_6H(NO_2)_3O_2Pb\text{-}Pb(OH)_2$ существует в виде желтой и красной модификаций. Желтый стифнат свинца абсолютно не растворяется в воде, в то время как красный немного растворяется; в органических растворителях они нерастворимы.

Гравиметрическая плотность желтого продукта 0,25, красного 0,6—0,65 г/см^3. Гигроскопичность в зависимости от времени хранения составила (в %):

Время хранения, сут	3	10	20	30	60
Основной ТНРС желтый	0,58	0,79	0,88	0,9	0,9
Основной ТНРС красный	0,1	0,23	0,25	0,26	0,26

Температура вспышки (при 5-секундной задержке) желтого 280° С, красного 287° С.

По восприимчивости к лучу огня основной стифнат свинца не уступает нормальной соли тринитрорезорцината свинца.

В условиях хранения при 60—65° С продукт оказался стойким.

В ряде патентов [82] было показано влияние различных добавок в процессе получения основного стифната свинца на форму кристаллов. Так, при добавлении:

триоксиметилена образуются удлиненные прямоугольные призмы;

глюкозы — сильно удлиненные прямоугольные призмы;

пирокатехина —■ кубические кристаллы;

алюминиевой пыли — почти кубические и очень чистые кристаллы;

уксусной кислоты —■ короткие прямоугольные призмы с закругленными углами.

В 1955 г. [55] были предложены методы получения геля основного стифната свинца. Показано, что смешение насыщенных при комнатной температуре растворов тригидрата ацетата свинца и стифниновой кислоты приводит к непосредственному образованию геля. Смешение раствора нитрата свинца и насыщенного при 20° С раствора стифниновой кислоты приводит к образованию геля лишь при pH5»2,8. С ростом pH выход геля увеличивается, но при pH > 5,5 образуется не гель, а желтый зернистый осадок.

Необходимо еще упомянуть, что кроме нормальной и основной свинцовых солей тринитрорезорцина за последние годы в патентной литературе для воспламенительных смесей предложено применять свинцовые соли 2-мононитрорезорцина (английский патент № 312952, французский патент № 73535) и 2,4-динитрорезорцина (американский патент № 2111515).

Двойные соли стифниновой кислоты

Из двойных солей стифниновой кислоты известны следующие.

1. Двойная медно-калиевая соль, полученная Бетгером и Биллем обработкой углекислой меди (закисной) насыщенным раствором кислого стифната калия. При кристаллизации из воды (с применением животного угля) получается соль **$C_6H(N0_2)_3(0K)(0Cu)$-$2H_20$** в виде коричневых игл, при нагревании взрывающихся с большой силой.

2. Медно-аммонийная соль $C_6H(N0_2)_3(0NH_4)(0Cu)$-$3{,}5H_20$, полученная аналогично медно-калиевой соли; кристаллизуется в виде коричневых кристаллов, которые при нагревании вспыхивают, как порох, легко растворяются в воде.

3. Никелево-калиевая соль $[C_6H(N0_2)_30K]_20_2Ni$-$1{,}5H_20$, трудно растворимая в воде и выпадающая в виде коричневых кристаллических чешуек; при 100° С кристаллизационная вода не удаляется.

4. Кобальто-калиевая соль, полученная Бетгером и Биллем в виде коричневых кристаллов, которые имеют состав $[C_6H$■ $(N0_2)_30K]0_2CO$ • $0{,}5H_20$; при 100° С соль теряет воду. Бетгер и Билль отметили, что двойные соли менее прочные, чем соответствующие соли одного металла.

5. Калиево-свинцовая соль $[C_6H(N0_2)_30_2]K_2Pb$-$4H_20$, которая была получена следующим образом. К водному раствору стифната калия добавляли немного уксусной кислоты и при температуре 35—40° С прибавляли водный раствор ацетата свинца. При этом образовалась желатинообразная желтая масса, из которой выкристаллизовывались светло-красные тяжелые блестящие кристаллы. Осадок промывали водой, спиртом и эфиром. Соль при 65—70° С теряет всю свою воду.

Кристаллы соли гравиметрической плотностью 1—1,1 г/см^3 трудно растворимы в воде. Выпавшие из водного раствора кристаллы всегда бывают красными. При обезвоживании при 65—70° С соль становится оранжевой и кристаллы теряют свой блеск.

Гигроскопичность соли характеризуется увеличением массы во влажном воздухе: через 3 сут на 0,13%, через 10 сут на 0,14%, через 20 сут на 0,15% и через 60 сут на 0,15%. Температура вспышки 196° С. Безводная соль обладает хорошей восприимчивостью к лучу огня. В 1957 г. калиево-свинцовая соль стифниновой кислоты была получена также индийскими авторами [63], которые полагают, что эта соль кристаллизуется с пятью молекулами воды и обезвоживается при 130° С.

6. Калиево-бариевая соль $[C_6H(N0_2)_30K]_2Ba$-$5H_20$, которая также была получена при взаимодействии водного раствора нормального стифната калия, подкисленного уксусной кислотой, с водным раствором ацетата бария.

Соль представляет собою блестящие ярко-красные кристаллы гравиметрической плотностью 0,9—1,05 г/см^3, трудно растворяющиеся в воде. Соль при 105° С теряет четыре молекулы воды, последняя молекула удаляется при 160° С и вакууме 60 мм рт. ст.

Температура вспышки соли с пятью молекулами воды 344° С, безводной 370° С.

Безводная соль обладает хорошей восприимчивостью к лучу огня.

3.7. АНАЛИЗ СТИФНАТА СВИНЦА И СТИФНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

1. Содержание влаги и летучих веществ определяют сушкой в термостате до постоянной массы: нефлегматизированного ТНРС при 60° С, флегматизированного при 45° С.

2. Содержание нерастворимых примесей определяют растворением навески 0,5 г в 75 мл 25%-ной уксусной кислоты при нагревании на водяной бане; характер нерастворенного остатка (при его наличии) определяют под микроскопом. Допускается присутствие аморфного осадка флегматизатора и резины.

3. Флегматизатор определяют экстракцией его растворителем. Навеску стифната свинца 2—3 г помещают в аппарат Сокслета.

Флегматизатор экстрагируют соответствующим растворителем. После шести-семи экстракций аппарат разбирают, содержимое колбы выпаривают на водяной бане, сушат при 60° С в течение 3 ч и взвешивают; содержание флегматизатора x (в %) определяют по формуле

100a

где a — разность масс колбы с флегматизатором и пустой, г; p — навеска флегматизированного стифната свинца, г. Это определение можно провести более простым методом, при котором следует растворить навеску 3 г ТНРС в 50 мл безводного растворителя, профильтровать в тарированный стакан, промыть фильтр два раза бензолом; в дальнейшем поступают аналогично описанному выше.

4. Содержание свинца определяют следующими методами, а) Методом электролиза. Сущность этого метода заключается в том, что стифнат свинца разлагают азотной кислотой и получившийся раствор нитрата свинца подвергают электролизу.

В тарированную платиновую чашку помещают навеску ТНРС 0,2 г и растворяют ее в 120 мл 15%-ной химически чистой азотной кислоты при нагревании на водяной бане. После растворения горячий раствор подвергают электролизу. Чашка служит анодом, а спираль из платиновой проволоки — катодом. Сила тока 3— 3,5 А, напряжение 4—4,5 В. Электролиз ведут при помешивании мешалкой. Чтобы избежать осаждения свинца в виде металла, в электролит добавляют 10 мл 1%-ного раствора сульфата меди. По истечении 1,5—2 ч содержимое чашки проверяют на полноту осаждения, для чего ее слегка наклоняют так, чтобы раствор соприкоснулся со стенкой платиновой чашки, еще не покрытой двуокисью свинца. Если через 20 мин покрытая раствором поверхность платины не покроется осадком двуокиси свинца, то осаждение можно считать законченным.

Раствор из чашки перекачивают под током при одновременном и непрерывном прибавлении дистиллированной воды до тех пор, пока стрелка амперметра не покажет отсутствия тока. Затем чашку споласкивают дистиллированной водой и несколько раз спиртом, сушат при 30° С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием и затем взвешивают.

Содержание свинца x_x (в %) вычисляют по формуле

0.8662-100a

где a — привес массы чашки после электролиза, г;

p — навеска ТНРС, г; 0,8662 — отношение относительной молекулярной массы свинца к относительной молекулярной массе двуокиси свинца.

б) Сульфатным методом. В стакан емкостью 150 мл помещают точную навеску 0,5 г ТНРС и обрабатывают ее 15 мл крепкой серной кислоты (плотностью 1,84), после чего стакан ставят на песочную баню и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Затем содержимое стакана охлаждают, промывают 75 мл воды и 75 мл этилового спирта и оставляют стоять 12 ч. Раствор фильтруют через бензольный фильтр, промывают холодной водой и несколько раз этиловым спиртом, сушат в термостате в течение 1 ч при 100—105° С и осторожно прокаливают в фарфоровом тигле на слабом пламени. Тигель с прокаленным остатком охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием и взвешивают.

Штетбахер [67] считает достаточно точным и быстрым определение свинца в виде сульфата, когда навеску в 0,2 г в глазурованном тигле разлагают 1 мл концентрированной серной кислоты и при очень слабом нагревании выпаривают до исчезновения паров кислоты, затем сухой остаток сульфата свинца слабо прокаливают до постоянной массы.

5. Содержание азота определяют разложением стифната свинца соляной кислотой. Образовавшуюся стифниновую кислоту в спиртовой среде восстанавливают раствором хлористого олова. Как показал еще Шредер [61а], в этих условиях стифниновая кислота восстанавливается до триаминорезордина. Избыток взятого хлористого олова оттитровывают раствором йода в присутствии крахмала как индикатора. Определение ведут следующим образом. В конической колбе на 200 мл взвешивают 0,15—0,2 г ТНРС. Навеску растворяют в смеси спирта и соляной кислоты, взятых в количестве 20 мл спирта при 96° С и 30 мл соляной кислоты плотностью 1,19. После растворения ТНРС над раствором в течение 15 мин пропускают углекислый газ, затем, не прерывая тока, в колбочку с раствором вливают 50 мд титрованного раствора хлористого олова. Все последующие операции ведут в потоке CO_2. Колбочку с раствором нагревают на водяной бане до полного исчезновения зеленой окраски, после чего ее снимают с бани и охлаждают. В охлажденный раствор приливают 1—2 мл приготовленного обычным спосcбом крахмала и избыток хлористого олова оттитровывают раствором йода до появления фиолетовой окраски.

Содержание азота рассчитывают по формуле (в %): N (50 — t/)-

TSnCl₂-N -100 2 3SnCl₂-p '

в которой

SnCVKpTj

где $SnCl_2$ и Ij — относительные молекулярные массы хлористого олова и йода; N — относительная атомная масса азота;

T_{SnCl_2} и T, - титры;

Ki — раствор йода, пошедший на титрование, мл; p — навеска стифната свинца, г.

Метод требует большой тщательности в работе.

Как указывает Штеттбахер, правильность осаждения стифната свинца можно контролировать путем определения содержания кристаллизационной воды, так как чистая свинцовая соль должна точно отвечать составу $C_6H(NO_2)_3O_2Pb \cdot H_2O$.

Большой интерес представляет метод анализа стифната свинца с фенилакридкном, рекомендованный Шмидтом в 1943 г. [61] для анализа как стифниновой кислоты, так и стифната свинца.

Стифниновая кислота, подобно пикриновой, образует с фенилакридином труднорастворимый стифнат состава $C_6H(N0_2)_3.(0H)_2C_{ie}H_3$**N.**

Сущность метода Шмидта состоит в том, что получают осадок стифната фенилакридина, который разлагают едким натрием, и определяют массу выделившегося нерастворимого фенилакридина, количество которого эквивалентно стифниновой кислоте:

$$\frac{M\ \text{стиф. кислоты}}{M\ \text{фенилакридина}}\ 0\ 961$$

Важно, что 2,4-динитрорезорцин с фенилакридином осадка не образует. Определение проводят следующим образом.

Для стифниновой кислоты: навеску 0,5 г тринитрорезорцина растворяют при нагревании в 250 мл воды и к горячему раствору приливают 300 мл солянокислого раствора фенилакридина. После охлаждения и выдержки 3 ч образовавшийся осадок стифната фенилакридина отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции. Затем осадок превращают в суспензию в 250 мл воды и после прибавления небольшого избытка раствора едкого натрия кипятят в течение 1 ч с обратным холодильником. Выделившийся фенилакридин отсасывают на взвешенном фильтровальном тигле, сушат при 80° С и взвешивают; умножая его массу на 0,961, получают искомое количество тринитрорезорцина.

При определении ТНРС в 50 мл дистиллированной воды прибавляют 0,5 г бикарбоната натрия и затем для более быстрого отделения карбоната свинца нагревают на водяной бане. Осадок промывают на фильтре, фильтрат подкисляют соляной кислотой, объем доводят до 250 мл и затем обрабатывают фенилакридином, как указано выше. Массу фенилакридина, полученную после разложения осадка щелочью, умножают на 1,835.

Этот метод может быть применен для определения стифната свинца в присутствии азида свинца.

Определение азота в стифниновой кислоте. В 1926 г. Элек и Соботка [22] разработали способ определения содержания азота в нитросоединениях, дающий большую точность, чем метод Дюма, и представляющий собой видоизмененный метод Кьельдаля. По этому способу навеску вещества с добавлением большого количества сульфата калия и незначительного количества сульфата меди подвергают минерализации серной кислотой в присутствии глюкозы. Образующийся сульфат аммония разлагают в перегонной колбе щелочью и аммиак отгоняют в титрованный раствор соляной кислоты. Для полной минерализации достаточно 1 г глюкозы на 0,1 г испытуемого вещества.

Для микроанализа авторы дают следующий метод определения азота. 3—10 мг образца отвешивают в маленькой трубочке и бросают в колбу. После прибавления 50—100 мг глюкозы, 1 г сульфата калия и маленького кристаллика сульфата меди добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты и все нагревают в колбе типа Кьельдаля до конца вспенивания, затем продолжают нагревать в течение 1 ч после обесцвечивания раствора. Наконец, все переводят в перегонную колбу, вводят 30%-ный раствор едкого натрия (в избытке) и аммиак отгоняют в титрованный раствор 0,01 N раствор соляной кислоты.

Глава 4

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

В 1858 г. П. Грисс [21], действуя на холоде на пикрами- новую кислоту азотистой кислотой, получил неизвестное до тех пор вещество состава $C_6H_2N_40$. Изучая реакции взаимодействия азотистой кислоты с другими аминами (в тех же условиях на холоде), Грисс убедился, что открытая им реакция имеет общее значение.

Новые соединения Грисс назвал «диазосоединения», так как считал, что они образуются путем замены двух водородных атомов двумя атомами азота.

Название «диазосоединения», данное Гриссом впервые синтезированным продуктам, сохранилось до настоящего времени [6, 7, 39].

В том же 1858 г. Грисс, действуя на спиртовый раствор диазоаминобензола на холоде азотистой кислотой, получил соль диазосоединения ,

$$C_6H_6N = N — NHC_eH_6 + HN0_2 + 2HN0_3 — - 2C_6H_5N_2N0_3 + 2H\ _20.$$

На примере нитрата фенилдиазония Грисс детально изучил свойства солей диазосоединений. Прежде всего им были отмечены взрывчатые свойства соли диазония. В сухом состоянии соли диазония оказались настолько интересными взрывчатыми веществами, что Грисс пытался найти им применение в военном деле. Совместно с Каро Грисс в 1867 г. сделал предложение [9] применить в качестве взрывчатого вещества хромат диазобензола. Однако вследствие большой чувствительности это вещество не нашло применения.

Позднее некоторые соли диазосоединений, а также нитропроиз- водные диазофенола, были тщательно изучены как инициирующие взрывчатые вещества и некоторые из них нашли практическое применение.

Для солей диазония (Аг—N_2X, где X — анион кислоты) наиболее принятой является формула $(Аг—N = N)^+ X^-$.

На основании литературных данных по рентгеноструктурному анализу солей диазония известно, что катион этой соли представляет собой плоскую систему с двумя линейно расположенными атомами азота, связанными тройной связью. Анион расположен

на одинаковом расстоянии от обоих азотных атомов, что свидетельствует об одинаковом распределении положительного заряда между ними.

4.1. НИТРАТЫ ФЕНИЛДИАЗОНИЯ

По азотнокислым солям диазония в литературе имеются данные о путях получения нитратов фенилдиазония, паранитрофенил- диазония, динитрофенилдиазония и динитрофениламинодиазония.

Нитрат фенилдиазония (бензолдиазонитрат) $\mathbf{C_6H_5N_2NO_s}$ впервые был получен Гриссом и исследован Бертло [3, 13], которые растирали азотнокислый анилин с водою в кашицу, помещали в стеклянную трубку и пропускали поток окислов азота (при охлаждении смесью снега с солью). Продукт реакции растворяли в спирте, осаждали, промывали эфиром и сушили в условиях вакуума.

Для получения азотнокислого диазобензола Кневепагель [31] рекомендовал действовать амилнитритом на подкисленный азотной кислотой раствор анилина в спирте. Плотность продукта (по данным Бертло) 1,37. По его же данным, теплота сгорания при постоянном объеме 783,9 ккал/моль и при постоянном давлении 782,9 ккал/моль. Теплота взрывчатого разложения 687,7 ккал/кг. Температура вспышки продукта 96° С (при 5-секундной задержке). Чувствительность к удару диазобензолнитрата испытывали на копре; при грузе 1 кг 50% взрывов получено для высоты 6 см [13].

Инициирующая способность характеризовалась минимальным зарядом 0,25 г, необходимым для детонации тетрила (прессование без чашечки).

Нитрат фенилдиазония склонен к перепрессовке; уже при давлении свыше 200 кгс/см^2 он перепрессовывается.

Велер и Маттер [48] указывают, что даже 0,5 г нитрата фенилдиазония не вызывает детонации пикриновой кислоты. Они испытывали продукт под давлением 2000 кгс/см^2 и, не учтя свойственной продукту перепрессовки, сделали неправильные выводы.

При действии сероводорода или сернистого натрия на фенил- диазохлорид получен [32] фенилдиазосульфид

Г- и хттт NaNo2. HC1 $\qquad\qquad$ H_2S, Na_2S

$$C_6H_6NH_2 \text{--------------} \rightarrow C_eH_6Na_2Cl \text{-----------}$$

$$\text{----------} C_6H_6N = N — S — N = NC_6H_5.$$

Это вещество очень чувствительное к механическим воздействиям. В сухом состоянии взрывается самопроизвольно, во влажном состоянии легко взрывается при ударе и нагревании.

Нитрат п-нитрофенилдиазония п-$C_6H_4(N0_2)N_2N0_3$ был получен следующим путем. Тонкоиз- мельченный п-нитроанилин загружали в стакан с азотной кислотой и этиловым спиртом. Диазотирование вели окислами азота, получаемыми при взаимодействии мышьяковистого ангидрида с азотной кислотой плотностью 1,3, температуре 8—9° С и работаю-

щей мешалке. По окончании реакции в раствор вводили двойное по объему количество эфира; при этом выпадали кристаллы нитродиазобензолнитрата. Реакционную массу выдерживали в течение *20* мин в охлаждающей смеси, затем осадок отделяли, промывали эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе в темноте.

Нитрат п-нитрофенилдиазония характеризуется следующими свойствами: температура вспышки 106° С, чувствительность к удару при грузе 1 кг 90% взрывов для высоты 12 см, инициирующая способность по тетрилу (без чашечки) 0,17 г при давлении 150 кгс/см^2. Продукт легко перепрессовывается.

С у л ь ф и д п - н и т р о ф е н и л д и а з о н и я , полученный из парафенилдиазохлорида действием сероводорода, более устойчив, чем фенилдиазосульфид [32]. Во влажном состоянии взрывается с трудом, в сухом состоянии — легко. Введение нитрогруппы упрочняет молекулу соли диазония.

Н и т р а т 2 , 4 - д и н и т р о ф е н и л д и а з о н и я (2 , 4 - д и - нитробензол диазонитрат) $C_6H_3(NO_2)_2N_3NO_3$.

Способ получения продукта описан Гриссом, а также Курциусом и Дедихеном [17].

Тонкоизмельченный 2,4-динигроанилин вносят в азотную кислоту. В реакционную среду при температуре не выше 12° С и работающей мешалке пропускают окислы азота, получаемые действием азотной кислоты плотностью 1,3 на мышьяковистый ангидрид; через 45—50 мин весь динитроанилин переходит в раствор. Окислы азота пропускают еще несколько минут, после чего продукт оставляют в охлаждающей смеси. Вскоре раствор закри- сталлизовывается в светло-желтую кашицу; ее отсасывают и сушат в темноте в вакуум-эксикаторе.

Свежеприготовленный нитрат 2,4-динитрофенилдиазония представляет собою светло-желтые блестящие листочки, которые при хранении на воздухе очень быстро окрашиваются с поверхности в бурый цвет. Температура вспышки 120° С. При нагревании вспыхивает без звука, но с образованием сильного пламени.

Чувствительность к удару, определенная на копре с грузом 1 кг, характеризуется 50% взрывов для высоты 18 см.

Инициирующая способность нитрата по тетрилу (прессование без чашечки) определяется минимальным зарядом 0,15 г. Продукт легко перепрессовывается.

2 , 4 - Д и н и т р о д и ф е н и л а м и н о - 4 - д и а з о н и й

H
N — $N_2 \cdot NO_3$
NO_2

был получен в 1915 г. [39а] путем диазотирования динитроаминодифениламина, растворенного в соответствующем количестве горя-

чей воды и серной кислоты. Диазотирование ведут при 5—10° С, после чего к полученному раствору прибавляют (при работающей мешалке) азотную кислоту плотностью 1,4. Выпадают желтые иглы нитрата динитродиазодифениламина. Продукт химически стоек и обладает чувствительностью к удару не большей, чем пикриновая кислота.

4.2. ПЕРХЛОРАТЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Форлендер [47, 81 в поисках метода количественного определения хлорной кислоты в водных растворах впервые в 1906 г. синтезировал труднорастворимый в воде диазобензолперхлорат. В том же году Гофман и Арнольди [47] получили о- и п-диазото- луолперхлораты, а также а- и fj-диазоперхлораты нафталина. Они не исследовали взрывчатых свойств полученных ими соединений и лишь указали, что синтезированные диазоперхлораты в с у хом состоянии уже п р и легком ударе взрываются с силой.

В 1911 г. Герц [27] рекомендовал применять перхлораты ароматических диазосоединений в качестве инициирующих взрывча тых веществ для снаряжения капсюлей-детонаторов. В своем патенте Герц подробно останавливается на описании положительных свойств диазобензолперхлоратов, в частности дешевизну их изготовления, безопасность производства в санитарном отношении, надежное и полное инициирующее действие, трудную растворимость в воде и стойкость во влажной атмосфере. Герц находит, что максимум взрывного действия будет проявляться при наличии в бензольном ядре нитрогруппы. Исходя из этого, он считал, что из диазоперхлоратов бензола наиболее пригоден для снаряжения капсюлей-детонаторов метанитродиазобензолперхлорат, который он готовил путем диазотирования м-нитроанилина, растворенного в разбавленной хлорной кислоте.

В 1916 г. Штеттбахер [40] опубликовал работу, посвященную изучению диазобензолперхлората, метанитродиазобензолперхло- рата, а также мета- и пара-бисдиазобензолперхлоратов. Способ получения диазобензолперхлората, разработанный Штеттбахером, принципиально мало отличается от метода, предложенного Гофманом и Арнольди. В своей работе он указывает, что хотя нитро- группа, введенная в бензольное ядро диазоперхлората, повышает прочность и постоянство ароматических диазосоединений, тем не менее чувствительность их к удару все еще настолько велика, что диазоперхлораты не могут найти практического применения, несмотря на свою большую инициирующую способность.

Штеттбахер характеризует чувствительность к удару некоторых диазоперхлоратов следующими данными по испытанию на копре:

	Нижний предел, см	Верхний предел, см
Перхлорат фенилдиазония . .	3	
Перхлорат м-нитрофенилдиазония	1	
Гремучее серебро	0	

40

4
1
2
5
0

Гремучее серебро взято, чтобы подчеркнуть исключительную чувствительность к удару диазоперхлоратов. Но Штеттбахер не указывает, каким путем было получено гремучее серебро, а его чувствительность к удару зависит от способа получения (см. стр. 114).

Много внимания диазоперхлоратам уделено в монографии Эскалеса и Штеттбахера [19].

Перхлораты фенилдиазония и его производных

Перхлорат фенилдиазония $C_GH_6N_2C10_4$. Свежеперегнанный анилин растворяют в воде, к которой добавлена соляная кислота плотностью 1,19. Раствор охлаждают, диазоти- руют водным раствором нитрита натрия, фильтруют и к фильтрату при перемешивании и охлаждении приливают 20%-ную кислоту или раствор перхлората натрия. Выпавший осадок диазобензолперхлората отделяют и на воронке Бюхнера промывают ледяной водой. Промытый осадок переносят в бумажную коробочку и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Выход должен быть 50% теоретического.

После сушки продукт получается в виде кристаллов кремового цвета.

Перхлораты о-, м-, п-хлорфенилдиазония. получаются из о-, м-, п-хлоранилина аналогично перхлорату фенилдиазония, где:

о-изомер — трудно разрыхляемая масса (в виде комков) белого цвета с сероватым оттенком;

м-изомер — кристаллическое вещество снежно-белого цвета;

п-изомер — по внешнему виду похож на о-изомер.

Перхлорат м-нитрофенилдиазония $C_eH_4(N0_2)N_2C10_4$ получают при диазотировании нитритом натрия раствора м-нитроанилина в слабой соляной кислоте. К фильтрату после диазотирования при перемешивании и охлаждении приливают 20%-ную хлорную кислоту или раствор перхлората натрия. Нитродиазобензолперхлорат отделяют на воронке Бюхнера, промывают ледяной водой, метиловым спиртом, эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Выход должен быть 80—90% теоретического.

Перхлорат м-нитрофенилдиазония — мелкокристаллическое вещество от светло-розового до светло-оранжевого цвета.

Перхлорат о-нитрофенилдиазония по внешнему виду напоминает пироксилиновую мезгу, окрашенную в бледно-розовый цвет.

Перхлорат п-нитрофенилдиазония — кристаллическое вещество светло-желтого цвета.

Перхлораты толилдиазония. Все изомеры (о-, м- и п-) получают при диазотировании соответствующего толуидина с последующим добавлением хлорной кислоты.

П е р х л о р а т о - т о л и л д и а з о н и я — кристаллическое вещество светло-коричневого цвета, м-изомер по внешнему виду подобен о-изомеру, п-диазотолуолперхлорат — блестящие пластинки с легким голубым оттенком.

П е р х л о р а т о - н и т р о т о л и л - п - д и а з о н и я $C_6H_3(N0_2)CH_3N_2C10_4$ получают при диазотировании раствора о-нитро-п-толуидина в дымящей соляной кислоте и последующем осаждении диазоперхлората хлорной кислотой. Вещество получается в виде белых с серо-розовым оттенком сыпучих кристаллов с выходом 30—40% теоретического.

С в о й с т в а д и а з о п е р х л о р а т о в . Диазоперхлораты сравнительно плохо растворяются в воде и в обычных растворителях, хорошо в концентрированной азотной и серной кислотах, в которых медленно разлагаются, причем разложение иногда кончается взрывом.

При хранении диазоперхлоратов над хлористым кальцием при обычной температуре в темноте нестойкими оказались п-хлордиазопроизводные анилина и о- и м-толуидина; остальные диазоперхлораты в течение 10 мес, а нитродиазобензолперхлораты в течение 2,5 лет не показали каких-либо изменений. В атмосфере, насыщенной водяными парами, наиболее стойкими оказались все изомеры нитродиазобензолперхлората.

При действии рассеянного света м-нитродиазобензолперхлорат в течение 1 года не изменился; только с поверхности образовался тонкий слой интенсивнее окрашенного продукта.

При действии потока нейтронов 10^{13}—10^{16} нейтронов/$см^2$ не взрывается [36].

В условиях хранения при повышенной температуре (70° С) наиболее стойкими оказались нитродиазобензолперхлораты: м-нитродиазобензолперхлорат за 525 ч потерял в массе 6,6%; о-нитродиазобензолперхлорат за 1000 ч потерял в массе 2,9%; п-нитродиазобензолперхлорат за 230 ч потерял в массе 17,44%.

Взрывчатые свойства рассмотренных перхлоратов диазобен- зола и его производных приведены в табл. 4.1.

Д и п е р х л о р а т ы ф е н и л - б и с - д и а з о н и я Эскалес и Штеттбахер [19] приводят описание методов получения и свойств п- и м-бисдиазобензолперхлоратов.

Д и п е р х л о р а т м - ф е н и л - б и с - д и а з о н и я $C_6H_4(N_2C10_4)_2$ получается диазотированием метафенилендиамина в растворе хлорной кислоты. Авторы указывают, что вещество настолько чувствительно, что иногда взрывается при высушивании на фильтровальной бумаге.

Д и п е р х л о р а т н и т р о - п - ф е н и л - б и с - д и - а з о и и я $C_6H_3(N0_2)(N_2C10_4)_2$ получается из нитро-п-фенилен- диамина. Вещество обладает хорошей инициирующей способностью. Для детонации пикриновой кислоты требуется около 0,015—0,020 г перхлората. Более стоек и менее чувствителен к удару чем диперхлораты м- и п-фенилендйазония.

П е р х л о р а т ы   н а ф т и л д и а з о н и я . Гофман и Арнольди [47] путем диазотирования а- и р-нафтиламинов в присут-

Таблица 4.2

Перхлораты	IF, л % U О. - н ^ о к- *X* % с. 5 Е с а/ S - с і Ь- а: m	эсть к 1 кг і с вы- - % £ £ о о Т *m* к ш | £r£s f- > и - ffU® S	Бризгнтпость (пе-) сочная проба при Г навеске 0,4 г,	Инициирующая способность (без чап:ечки}. г	
				к ь с н с	по тетрилу
Фенилдиазония	119—120	6	46,50	0,0630	0,0130
УИ-нитрсфенилдиа- зония	169—171	9	48,50	0,045	0,0110
Л-нитрофенилдиа- зония	163—169	12	49,30	0,035	0,0115
О-нитрофенилдиа- зония	155—158	14	50,60	0,044	0,0110
О-толил диазония	109—110	*8*	46,90	0,09£0	0,022
М -толилдиазсни я	110—111	7	45,50	0,0910	0,0220
Л-толилдиазония	132—133	9	46,19	0,0680	0,0200
О-нитротолил- п-диазония	189—194	18	45,4	0,0530	0,0150
О-сульфсфенилдиа- зония	148—149	8	–	–	0,070
О-хлорфенилдиазо- ния	188—190	9	46,8	0,081	0,0160
М-хлорфенилдиа- зония	153-155	9	44,0	0,103	0,020
Л-хлорфенилдиа- зония	1 £0—162	9	46,0	0,065	0,140

ствии хлорной кислоты впервые получили перхлораты а- и |3-нафтилдиазония. Впоследствии был получен ряд перхлоратов нитропроизводных нафтилдиазония, свойства которых приведены в табл. 4.2.

П е р х л о р а т ы   д и ф е н и л - 4 ,   4 ' - б и с д и а з о н и я   и   е г о   н и т р о п р о и з в о д н ы е (п е р х л о р а т ы бензидииа). В 1930 г. был взят патент на получение и применение в качестве ИВВ перхлората дифенил-4, 4'-бисдиазония и его динитропроиз- водного 118]

/ \ / \ 0_4C1N_2<^   ^

^>N_2C10_4.

____/ \\ ______/

Позднее были получены и исследованы свойства перхлоратов ряда нитропроизводных дифенилбисдиазония. Авторы обращают

Перхлораты	Внешний вид	Температура вспышки {при 5-секундиой за-держке), °С	j> Ъ н е t- V к сэ ?▶> V ность удару грузом 1 кг (50% взрывов) с высоты, см	Инициирующая способность по тетрилу (с чашечкой), г
а-нафтилдиазония	Серовато-желтое кри-сталлическое вещество	121,0	11	0,035
8-нитро-1-нафтил-диазония	Игольчатые кристаллы светло-желтого цвета	119,0	13	0,065
Р-нафтилдиазония	Светло-желтое кри-сталлическое вещество	110,0	12	0,038
5-нитро-2-нафтил-диазония	Игольчатые кристаллы темно-желтого цвета	108	14	0,030
5,8-динитро-2-нафтилдиазония	Кристаллическое вещество темнокоричне- вого цвета	105	15	0,037

внимание на исключительную чувствительность к механическим воздействиям перхлората дифенил-4, 4'-бисдиазония. В табл. 4.3 приведены свойства некоторых синтезированных соединений.

Таблица 4.3

Перхлораты	Температура °С	Чувстви-тельность к удару грузом 1 кг (50% взрывов) с высоты, см	Инициирующая способность по тетрилу, г	
			с чашечкой	без чашечки
Перхлорат дифенил- -4,4'-бисдиазония	137,2	9	0,004	0,005
Перхлорат 2-нитроди-фенил-4, 4'-бисдиазония	131,0	12	0,0024	0,0035
Перхлорат 2,2'-дини-тродифенил-4,4 '-бяс-диазония	126,0	13	0,0022	0,0030
Гремучая ртуть	–	–	0,28	–

4.3. ДИАЗОАЗИДЫ

Ганч [23] неоднократно пытался получить азотистоводородную кислоту состава HN_6 (пентазол) или, по крайней мере, производное этого пятичленного кольца из атомов азота. Хотя по мнению Ганча это соединение при закрытом кольце должно быть более

стоиким, чем азотистоводородная кислота, однако все попытки получить его оказались неудачными.

Ганч, действуя производными азотистоводородной кислоты на диазогидраты, получил соединения вида ArN_5. Здесь также находятся пять атомов азота, связанных между собой, но не в виде замкнутого кольца. Они представляют собой азотистоводородную соль диазосоединений. Учитывая, что карбамидимидазид $N_3C(=NH)NH_2$ склонен к перегруппировке с образованием пятичленного кольца тетразола

N.

N — N

H_2N — C

NH •N — N,

можно было ожидать, что NH диазоазид ArN_2N_3 при перегруппировке также даст пятичленное кольцо пентазола

ArN_2N_3 Ar— N ' ! / N = N \N = N.

Однако проведенные в этом направлении опыты оказались безрезультатными. Азиды диазосоединений очень легко разлагаются с выделением азота $ArN_2N_3 \longrightarrow ArN_3 + N_2$ **и их** нельзя получить способом, обычно применяемым для синтеза солей диазосоединений.

Для получения азидов диазосоединений лучше всего воздействовать азидом этилового эфира угольной кислоты $N_3COOC_2H_6$ на диазогидраты в эфирном растворе

$$ArN_2OH + N_3COOC_2H_6 — ArN_2N_3 + CO_2 + C_2H_6OH.$$

Азид этилового эфира угольной кислоты Ганч приготовил по способу Тиле. Для этого в смесь избытка цинковой пыли и ледяной уксусной кислоты постепенно вносят (без охлаждения) аммоний- нитроуретан. Через 1 ч восстановление заканчивается и полученный прозрачный раствор гидразинкарбонового эфира в уксусной кислоте фильтруют, нейтрализуют содой до слабокислой реакции и диазотируют, прибавляя постепенно раствор нитрита натрия (в небольшом избытке). Затем несколько раз извлекают эфиром, эфирную вытяжку промывают слабым раствором бикарбоната натрия и высушивают над безводным сульфатом натрия. После испарения эфира остается бесцветная подвижная жидкость с удушливым запахом (продукт постепенно разлагается).

Ганчем были получены азид п-нитрофенилдиазония п-C_6H_4 — — $(NO_2)N_2N_3$ и азид п-бензоилфенилдиазония n-$C_eH_6COC_6H_4N_2N_3$.

Для получения первого продукта эфирный раствор свежеприготовленного паранитрофенилантидиазогидрата смешивают с не

сколько большим, чем требуется по теории, количеством угольного эфира $N_3COOC_2H_6$. Тотчас происходит помутнение и через некоторое время образуется белый осадок, который в сухом состоянии сильно взрывается с ярким пламенем. Вещество легко растворяется в воде, соединяется с Р-нафтолом; с едким натрием дает азид натрия и диазотат.

Азид п-бензоилфенилдиазония получают подобно паранитро-производному при взаимодействии этилового эфира угольной кислоты и парабензоилдиазогидрата в виде очень легко растворяющегося и легко купелирующего с Р-нафтолом осадка. При взаимодействии с едким натрием легко распадается; взрывается при 116—117° С.

Взрывчатые свойства диазоазидов не исследованы.

4.4. АНАЛИЗ СОЛЕЙ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Для анализа солей диазосоединений рекомендуется проводить:

а) количественное определение диазоазота и дополнительно для диазоперхлоратов $СЮ_4$;

б) количественное определение анилина.

Количественное определение диазоазота в диазосоединениях обычно проводят по способу Форлендера, основанному на газометрическом определении азота, выделяющегося в процессе разложения диазосоединений при действии разбавленной серной *кислотой при* нагревании.

Этот способ анализа, хотя и показал хорошие результаты, но требует много времени. Продолжительность каждого определения с подготовкой занимает от 1,5 до 2 ч.

Более удобным является способ, предложенный О. М. Голо- сенко [4], позволяющий проводить газометрический анализ в течение 15—20 мин. Его сущность заключается в том, что диазосоединения при взаимодействии с восстановителями количественно выделяют азот на холоде. Наиболее активным восстановителем является п-фенилендиамин.

Способ анализа. Навеску диазосоединения (около 0,3 г) помещают в круглодонную колбочку 1 (рис. 4.1) емкостью 100 мл, после чего в нее доливают 50 мл жидкости (воды, аммиака или кислоты). В гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги, насыпают 0,2—0,3 г п-фенилендиамина, затем гильзу подвешивают на крючок в пробке, которую плотно вставляют в горло колбочки. При установившейся температуре (колбочку помещают в сосуд с водой) давление внутри прибора приводят к атмосферному. Для этого повертыванием крана соединяют колбу для разложения с измерительной бюреткой *2* и приводят уровни жидкости в бюретке и уравнительной трубке 3 к одной высоте. При таком положении повертывают трехходовой кран на 180° и поднятием уравнительной трубки вытесняют весь воздух из бюретки через открытый капилляр на кране. После этого снова соединяют бюретку с кол

бой, сбрасывают в реакционную массу гильзу с п-фенилендиами- ном при помощи наклона колбы и взбалтывают ее содержимое до установления постоянного уровня в бюретке.

При температуре, равной первоначальной, отмечают показание бюретки и полученный объем приводят к нормальным условиям

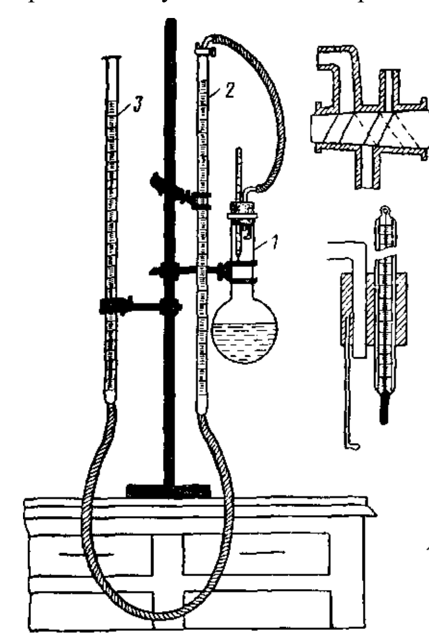


Рис. 4.1. Прибор для газометрического анализа солей диазония:

/ — колбочка; *2* — измерительная бюретка; 3 — уравнительная трубка

по формуле

273 (B — W) (273 -)- T) 760

где *B* наблюденное атмосферное давление; *W* — упругость паров воды при данной температуре; *V* — полученный объем азота;

Т — наблюденная температура. Содержание азота *во* взятой навеске вычисляют, считая, что одна грамм-молекула диазосоединения выделяет 22 400 мл азота.

Определение аниона СЮ$_4$ в диазоперхлоратах. Для определения содержания аниона С10$_4$ удобнее всего пользоваться измененным способом Леймбаха [33]. Навеску диазопер хлората (около 0,2 г) обрабатывают при нагревании на водяной бане 20—25 мл 10%-ного раствора соды до прекращения выделения азота (15—20 мин). После этого раствор подкисляют 20%-ной серной кислотой до слабо кислой реакции и всю массу нагревают до кипения. Выпавшие примеси отделяют и горячий фильтрат обрабатывают 4%-ным раствором нитрона в 5%-ной уксусной кислоте. Осадок хлорнокислого нитрона после оттаивания в течение 2 ч отделяют (фильтр Шотта № 4) и промывают небольшим количеством холодной воды. Сушку ведут в термостате при 110—120° С в течение 2—3 ч.

Расчет ведут по реакции $C_{20}H_{1в}Ы_4$ + НС10$_4$-> $C_{20}H_{1e}N_4$-ClO_4.

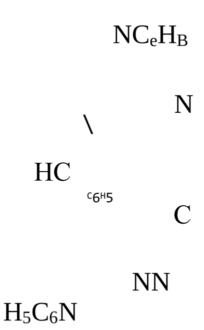
Содержание С10$_4$ рассчитывают по формуле

СЮ, %,

д. 99,46 "6-
412,56"

где a — масса хлорнокислого нитрона; b — масса диазоперхлората.

Строение нитрона



4.5. ДИАЗОПРОИЗВОДНЫЕ ОКСИБЕНЗОЛОВ

Первыми представителями диазосоединений, как было уже указано, явились диазопроизводные фенола. В 1858 г. Грисс [21] получил динитродиазофенол при диазотировании пикраминовой кислоты окислами азота. В 1860 г. он таким же путем получил нитродиазофенол из аминонитрофенола. Попытки получить орто- и парадиазофенол в течение долгого времени оставались безуспешными, так как при диазотировании орто- и парааминофенола получали соответствующие соли диазония. Незамещенные аминофе- нолы, как правило, при диазотировании дают соли диазония.

Только в 1895 г. Ганчу и Дэвидсону [24] при обработке диазо-фенолхлорида свежеприготовленной окисью серебра удалось получить парадиазофенол.

Амины, содержащие в ядре, кроме оксигруппы, электроотри-цательные заместители, при диазотировании сразу дают диазо- оксиды, причем с увеличением числа заместителей легкость перехода от диазосоли к диазооксиду возрастает.

Различие химического строения и свойств диазотируемых амино-оксибензолов диктует необходимость проводить реакцию диазоти-рования в разных условиях (различные растворители, кислотность среды, температура, продолжительность реакции и др.), применять различные диазотирующие агенты (азотистую кислоту, нитрит натрия, трехокись азота, алкилнитриты, хлористый нитрозил, нитрозилсерную кислоту), производить диазотирование в присутствии солей тяжелых металлов и др.

Диазофенолы образуются в результате диазотирования орто- и парааминофенолов. Из м-аминофенолов диазофенолы не получаются. Диазофенолы трудно растворяются в воде, не способны к ионизации, вступают очень медленно в реакцию сочетания. Эти свойства свидетельствуют, что диазофенолы не являются обычными солями диазония.

Соединения, получаемые из аминооксибензолов, не содержат аниона минеральной кислоты, следовательно, не являются

солями диазосоединений. Для их строения предложен ряд формул

N = N—   N = N

o = ряд   O   — O N_2 O

N

N +

$\bar{O}$

N,

N= N-   N = N   N = N

п = ряд

O   O   O   O

I   I

II   I   V

I

Дискуссия о строении диазофенолов продолжается до настоящего времени. В пользу предложенных формул и против них приводится большое количество доказательств и фактов, в разной степени убедительных [21, 5].

Формула I, содержащая пятиковалентный азот, согласно современным представлениям, неверна. Если мостиковую связь в формуле I рассматривать как ионную, то эта структура сводится к формуле IV.

Судя по тому, что м-диазофенолы и парадиазонафтолы при диазотировании соответствующих аминофенолов и аминонафтолов не образуются, а также в виду сходства абсорбционных спектров о- и я-диазофенолов и диазонафтолов со спектрами соответствующих хинонов, то для диазотированных аминооксибензолов более вероятно строение III—хинондиазидное [11, 49, 10, 25, 2].

Необходимо отметить, что до настоящего времени нет полной ясности и по вопросу строения диазогруппы в диазофенолах.

Исследования инфракрасных спектров диазометана, например, показывают, что в этом соединении диазоазот построен не цикли-

/ N

чески H_2C' , а линейно. Отсюда диазометану приписывается N формула

$CH_2 = N = N$.

Аналогично можно представить и структурную формулу хинон- O

диазида N == N.

Наряду с этим имеются сторонники кольчатого строения O диазогруппы

N

N.

Учитывая, что и хиноидная структура не может точно отвечать строению хинондиазидов, в последнее время все чаще предлагается внутриионная структура (IV), но не самостоятельно, а как одна из крайних структур в резонансном гибриде, описывающем строение хинондиазида:

O = N = N —► O = • — N = N.

Следует указать, что еще Ганч в 1896 г. [24] отметил недостаточность лишь одной формулы для описания свойств диазидов и считал, что возможна осцилляция между структурами I и I I I .

Характерным для хинондиазидов свойством является их чувствительность к действию света. Под влиянием прямых солнечных лучей все хинондиазиды разлагаются в поверхностном слое, приобретая окраску от коричневой до черной.

При хранении в темноте они являются стойкими веществами. Свойство разлагаться под действием света присуще и солям диазония. Найдено, что под действием света продуктами разложений сульфаниловой кислоты, п-аминофенола, 1, 2, 4-аминонафтол-сульфокислоты являются оксисоединения.

Продуктами разложения диазопроизводных нитроанилинов (под влиянием света) являются ангидриды соответствующих фенолов

C_cH_4
\ O
/
$C_вH_4$
$^xNO_2$

При этом было установлено, что выделение азота в результате разложения диазосоединения под влиянием света пропорционально экспозиции, однако не превышает 90% общего содержания азота, так как к концу разложения происходят реакции сочетания оставшейся части диазосоединения с продуктами реакции.

Некоторые авторы отмечают термическую стойкость хинондиазидов. Однако о хорошей термической стойкости диазооксидов, по-видимому, нельзя говорить, как об общем свойстве диазооксидов. На термическую стойкость влияет не только наличие диазо- оксидной группы, но и характер и положение других заместителей.

Диазогруппа в хинондиазидах может быть замещена водородом, гидроксилом, галоидами, аминной, азидной группами и др.

Так, например, при нагревании хинондиазидов с растворами щелочей в присутствии спирта они разлагаются с заменой диазо-

O

азота водородом $C_eH_4N_20 + CH_3CH_20$ -*$C_eH_BOH+CH_8C$" $+N_2$.

H

Замещение диазогруппы водородом и гидроксилом может быть осуществлено также в кислой среде (при кипячении диазосоединений с разбавленными минеральными кислотами) и в нейтральной среде (с добавкой сернокислой меди) [21].

При действии на диазосоединения азотистоводородной кислоты диазогруппа с большей или меньшей легкостью отщепляется и замещается азидной группой [38] RN_20-fNaN_3-^RN_30Na+N_2.

Этим свойством хинондиазидов пользуются при получении органических азидов.

При исследовании этой реакции с помощью соединений с мечеными атомами (N^{15}) было показано [16], что полного отщепления диазоазота не происходит.

При реакции

$$R — N = N - f \quad N = N = N \longrightarrow RN, + N_2$$
a b c d c

образуются соединения

$$R — N = N = N\text{-}f\ N = N \qquad и\ R — N = N = N + N = N.$$
a b c d c 85% a c d b c 15%

Предполагают, что в качестве промежуточных соединений образуются арилдиазоазиды, которые очень быстро разлагаются.

К общим свойствам хинондиазидов следует отнести их способность к реакции сочетания. Хинондиазиды в эту реакцию вступают труднее, чем диазосоли. Чем больше заместителей в хинондиазиде, тем труднее идет реакция сочетания.

Из числа производных хинондиазидов в ряде стран нашел практическое применение 4,6-динитрохинондиазид-2 как ИВВ для снаряжения капсюлей-детонаторов и как составляющая для различного рода воспламенительных составов.

O

4,6-динитрохинондиазид-2 0_2N / ^ N_2, как

$N0_2$

неоднократно отмечалось, является первым членом класса диазосоединений, открытых П. Гриссом. Он получил динитрохинон- диазид (ДХД) при пропускании окислов азота в теплый раствор (около 50° С) пикраминовой кислоты.

В 1933 г. Кларк [15] опубликовал работу, где приведены два способа получения ДХД и дана характеристика его физико-химических и взрывчатых свойств.

По Кларку, 1 м.ч. пикрамата натрия вносят в 11 м. ч. 12%-ной соляной кислоты. Полученную массу охлаждают до 0° С и при работающей мешалке и к ней приливают рассчитанное количество нитрита натрия. Выпавший осадок ДХД отфильтровывают и тщательно промывают водой.

По Кларку, ДХД представляет собой ярко-желтые игольчатые кристаллы без запаха. Цвет технического ДХД (кристаллы или

конгломераты их) от зелено- до темно-коричневого. Плотность чистого продукта при 25° С равна 1,71 технического — 1,63.

Гравиметрическая плотность кристаллического ДХД равна 0,5—0,9 г/см^3, порошкообразного — 0,27 г/см^3. Прессуется плохо.

ДХД плохо растворяется в этиловом спирте, дихлорэтане, хлороформе, бензоле, толуоле, этиловом эфире и сероуглероде, лучше — в нитробензоле и ацетоне. При обыкновенной температуре ДХД стоек в холодных минеральных кислотах, но крепкой серной кислотой разлагается при нагревании. Растворы щелочей уже на холоде разлагают ДХД. При действии водно-ацетонного раствора азида натрия ДХД разлагается с выделением азота

$$C_eH_2(N0_2)_2N_20 + NaN_3 \longrightarrow C_6H_2(N0_2)_2N_30Na + N_,.$$

Эту реакцию многие авторы рекомендуют использовать для анализа динитрохинондиазида по объему выделившегося азота при действии 20%-ного раствора азида натрия.

При хранении на прямом солнечном свете ДХД быстро темнеет с поверхности. Кларк показал, что при экспозиции 1 ч взрывчатые свойства (песочная проба) снизились незначительно. При нагревании до 65° С ДХД не изменяется. Кларк нагревал образец ДХД 96 ч при 100° С, при этом потеря в массе составила 1,25%.

ДХД негигроскопичен, углекислота на него не действует. Температура вспышки 177° С (при 5-секундной задержке). Энергия активации термического разложения 29,0 ккал/моль при высоких температурах вспышки [26] и 55,0 ккал/моль при низких температурах вспышки [41]. Энергия активации рассчитана по уравнению

£

W = + const,

где t — время задержки вспышки при абсолютной температуре Т.

По чувствительности к удару ДХД аналогичен гремучей ртути; по чувствительности к трению близок к азиду свинца. Влажный ДХД теряет чувствительность к удару и не детонирует от капсюля-детонатора.

Действие ДХД на металлы в присутствии влаги приведено в табл. 4.4 (потеря массы металла в г/м^2 за 40 сут хранения) [20].

Инициирующая способность ДХД ниже инициирующей способности азида свинца и выше, чем гремучей ртути.

Инициирующая способность, по Кларку [15], характеризуется следующими величинами предельного заряда (табл. 4.5).

Скорость горения вещества с торца цилиндрической таблетки диаметром 4 мм, высотой 6—7 мм, спрессованной при давлении 2000 кгс/см^2 до плотности 1,45, составляет 21,5 мм/с [1].

Металл (сплав)	Цинк	Ал ю м и н и й	Сталь	г Свинец Латунь		Медь
Потеря мяссы, Г/'м^2	0	5	5	10	10	20

Таблица 4.5

Вторичные ВВ	Гремучая ртуть	ДХД	Азид свинца
Тротил	0,210	0,163	0,16
Тетрил	0,165	0,075	0,03

Основные недостатки ДХД — это способность перепрессовы- ваться при давлении выше 200 кгс/см^3, малая гравиметрическая плотность, склонность к электризации при сортировке и пересыпке, плохая сыпучесть и прессуемость. Взят ряд патентов на применение динитродиазофенола в электродетонаторах [37] и во взрывных заклепках [22].

В патенте США [22] предложен метод получения ДХД в сыпучей форме путем диазотирования пикрамата постепенным добавлением кислоты в присутствии нитрита и воды при температуре 10—16° С.

Другие изомеры динйтрохинондиазада практического интереса не представляют.

2,6 - д и н и т р о - п - х и н о н д и а з и д был получен путем диазотирования изопикраминовой кислоты (2,6-динитро-п-амино- фенола) в растворе концентрированной серной кислоты. После кристаллизации из ацетона продукт получается в виде кристаллов оранжевого цвета. Вещество не плавится и при нагревании до 190° С взрывается. Температура вспышки 208° С при 5-секундной задержке.

Чувствительность к удару при грузе 2 кг характеризуется высотой 7,5 см, при которой было получено 50% взрывов. Инициирующей способностью динитро-п-хинондиазид не обладает.

3,5 - д и н и т р о - п - х и н о н д и а з и д получается путем диазотирования 3,5-динитро-4-аминофенола в концентрированной серной кислоте. Инициирующей способностью не обладает. Температура вспышки 120° С (при 5-секундной задержке).

4-нитрозо-3-оксихинондиазид-2 / -
o

NOH
впервые был получен в 1906 г. [30] путем диазотирования соляно кислой соли 2-аминорезорцина нитритом натрия при — 5° С. Как показали дальнейшие исследования продукта, он имеет температуру вспышки 215° С (при 5-секундной задержке), чувствителен к удару, термически стоек, инициирующей способностью не обладает.

4,6- динитро-3-оксихинондиазид-2 O

0„N ;-N„

был получен Герцем [28, 29] в 1920—1924 гг.

\ /\он

N0,

Методы получения его изучались рядом авторов и опубликованы в литературе [42, 43, 28, 30, 46]. Наиболее удобный путь получения его из 4-нитрозо-3-оксихинондиазида-2. 4,6-динитро-3-окси- хинондиазид — желтого цвета, очень гигроскопичен. Термически устойчив, в водном растворе способен давать с растворимыми солями металлов соответствующие металлические производные. Температура вспышки 170° С (при 5-секундной задержке). Отличается повышенной чувствительностью к удару. Инициирующей способностью не обладает.

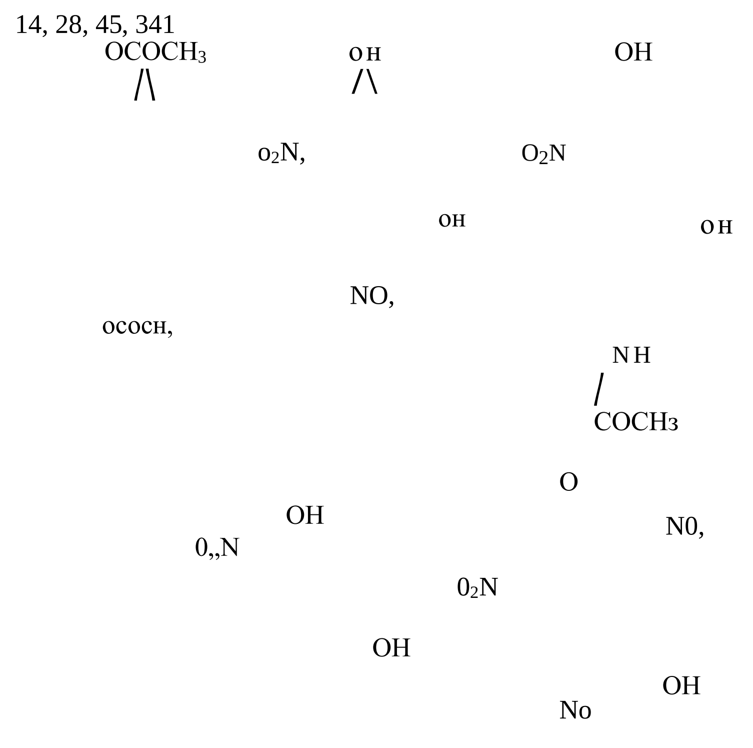
?Ь- динитро-3-оксихинондиазид-4 O

O_2N- NO,

получается исходя из диацетилрезорцина [32,

OH

N..



NH,

Свойства 2,6-динитро-3-оксихинондиазида-4 очень близки к свойствам 4,6-динитро-3-оксихинондиазида.

Подобные соединения удобнее получать из стифнаминовой

OH

кислоты O_2N / ^ NO_2 — продукта частичного восстановле- / O H

NH,

ния стифниновой кислоты сульфидами или полисульфидами натрия или аммония.

Все указанные оксихинондиазиды могут представить интерес как исходные продукты для получения соответствующих металлических производных, представляющих, по Герцу (см. его патенты 1920—1924 гг.), мощные ИВВ. Сюда же можно отнести и производные нитрокарбоксихинондиазидов, например, 4,6-ди-

нитро-3-карбоксихинондиазид-2 0_2N

■No

o

COOH.

NO,

Продукт желтого цвета, гигроскопичный. При хранении в среде 100%-ной влажности (при постоянной температуре) продукт за 48 ч увеличил массу на 18,6%, за 96 ч — на 36,9%, за 144 ч — на 55,7%. Термически устойчив. Обладает кислыми свойствами и в водном растворе образует соответствующие металлические производные. Температура вспышки 170° С (при 5-секундной задержке), чувствительность к удару при грузе 1 кг составляет 50% взрывов для высоты 7 см. Инициирующей способностью не обладает. Детонирует от 0,001 г азида свинца (см. с. 370).

4,6-динитро-3-карбоксихинондиазид-2

O

!!

OoN

, N_2 получен путем диазотирования 2-амино-4,6-ди-

соон

NO,

нитро-м-оксибензойной кислоты в солянокислой среде сухим нитритом натрия. Кристаллизуется с 1 молекулой воды, которая может быть удалена в вакуум-термостате при 120° С и 50 мм рт. ст. остаточного давления.

Продукт мало гигроскопичен: при 100%-ной относительной влажности за 1000 ч хранения продукт прибавил в массе на 1,8%. Достаточно термически стоек — при 60° С за 500 ч хранения потеря в массе 2,1% (возможно за счет частичной потери кристаллизационной воды). Температура вспышки 210° С (при 5-секундной задержке). Инициирующей способностью не обладает.

4-нитро-6-карбоксихинондиазид-2

NOo

тые свойства его изучены позднее. Получается путем диазотировании 2-амино-нитросалициловой кислоты в

N солянокислом растворе с помощью нитрита

•ноос / натрия. Температура вспышки 175° С (при 5-

2 впервые был получен в 1919 г. [46]. Взрывча-

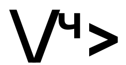
секундной задержке). Негигроскопичен, стоек. Инициирующей способностью не обладает, но хорошо восприимчив к инициирующему импульсу. Хорошо восприимчив к лучу огня.

O_2N NO_2

2,3,6 - тринитро-п-хинондиазид (ТНХД)

N_2 NO,

получен путем диазотирования 2,3,6-три-



O

нитро-п-аминофенола [34]. Продукт выпадает в виде плотных мелких кристаллов желтого цвета. Хорошим растворителем ТНХД является ледяная уксусная кислота.

ТНХД негигроскопичен. При нагревании в течение 500 ч при 60° С потеря в массе составляет 0,20% (в открытом бюксе) и 0,16% (в закрытом).

ТНХД — инициирующее вещество. Минимальный заряд в условиях прессования при давлении 500 кгс/см^2 без чашечки по тетрилу без подпрессовки равен 0,16 г; при давлении 100, 200, 300 и 400 кгс/см^2 заряд соответственно равен 0;24; 0,28; 0,35 и 0,40 г.

Температура вспышки 180° С (при 5-секундной задержке). По восприимчивости к лучу огня не уступает ТНРС.

Металлические производные оксихинондиазидов. Герц в своих патентах 1920 и 1924 гг. указывает, что оксихинондиазиды выгодно отличаются от хинондиазидов способностью давать соли, которые являются исключительно мощными инициирующими ВВ. Так, по Герцу, соли 2,6-ди- нитро-3-оксихинондиазида-4 значительно более сильные ИВВ, чем соли хинондиазида. По Герцу, аналогичны по свойствам **и** соли 4,6-динитро-3-оксихинондиазида.

n0,

получается при диазотировании стифнаминовой кислоты избытком нитрита калия [12]. К-соль кристаллизуется с 1 молекулой воды, причем вода может быть удалена высушиванием в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 120 мм рт. ст. Соль очень чувствительна к действию света, при этом изменяется цвет от желтого до O_2N O
светло-коричневого. Продукт обладает хорошей

К-соль 4,6-динитро-3-оксихинондиазида термической стойкостью.
К-соль хорошо O — K
растворима в горячей воде, плохо — в холодной, нерастворима в бензоле, дихлорэтане, хлороформе. Очень гигроскопична. Температура вспышки 175° С (при 5-секундной задержке) для продукта без кристаллизационной воды и 250° С с одной молекулой воды.

Чувствительность к удару безводной соли при грузе 1 кг составляет 50% взрывов для высоты 12 см и соли с одной молекулой воды для высоты 13 см.

Инициирующая способность характеризуется следующим значением минимального заряда по тетрилу (без чашечки): при давлении на к-соль 50 кгс/см^2 равна заряду 0,25 г; при давлении 100 кгс/см^2 равна 0,30 г. Продукт перекристаллизовывается, хорошо восприимчив к лучу огня.

Герц, предложивший впервые к-соль как ИВВ, в своих патентах приводит более высокие данные по ее инициирующей способности. Так, по его данным, минимальный заряд К-соли для детонации тетрила составляет 0,03 г. Данные Герца требуют проверки.

Свинцовая соль 4,6-динитро-3-оксихинондиазида

O O

O_2N NO_2

O — Pb — O

NO_2

NO_2

получается при действии растворимой свинцовой соли (например, нитрата свинца) на свободный 4,6-динитро-3-оксихинондиазид.

Свинцовая соль — желтого цвета, на свету темнеет, отличается хорошей термической стойкостью. Температура вспышки 230° С; чувствительность к удару при грузе 1 кг составляет 50% для высоты 14 см.

Минимальный заряд по тетрилу без чашечки:
без запрессовки при давлении 500 кгс/см^2 .... 0,17 г
с запрессовкой при давлении 100 кгс/см^2 .... 0,25 г
» » » » 200 кгс/см^2 .... 0,25 г
» » » » 300 кгс/см^2 .... 0,40 г

Восприимчива к лучу огня.

Свинцовая соль 4,6-динитро-1-карбоксихинондиазида-2 — кристаллическое вещество оранжевого цвета. Соль получается обменным разложением между диазооксидом и нитратом свинца

COO
CCOH
0,N 0,N
+ Pb $(NO_3)_2$ - Pb
■ No ■ N_a
NO, NOj
o O
4- $2HNO_Q$.

Температура вспышки 174° С (при 5-секундной задержке). Соль менее чувствительна к удару, чем гремучая ртуть. Восприимчивость к лучу огня порядка ТНРС.

Минимальный заряд по тетрилу без чашечки:	0	100	200	300	400	500	600
Минимальный заряд	0,11	0,11	0,11	0,11	0,13	0,14	0,20

Соль термически устойчива (при 60° С в течение 400 ч хранения потери составили 2,00 г). При хранении в условиях 100% относительной влажности в течение 1000 ч увеличение массы составило 14,27%.

Свинцовая соль 4,6-динитро-3,5-диоксихинондиазида впервые была получена Герцем [28, 29] из 4-нитро-2-аминофлороглюцина. При нитровании и последующем диазотировании его нитритом калия образуется калиевая соль

OH OK NO_a
)_OH H*S0"HNO^ 0_2N.
KNO_2
OH NH,
0,N O
OK N,

При реакции взаимодействия К-соли с нитратом свинца образуется свинцовая соль

/O N0_2

P1/ O,N '

\ \ \

O

\ /

O N O,

По Герцу, свинцовая соль, 4,6-динитро-3,5-диоксихинондиазида обладает лучшей инициирующей способностью, чем азид свинца. Эти утверждения Герца весьма сомнительны.

Глава 5

ТЕТРАЗЕН И ТЕТРАЗОЛЫ

5.1. ТЕТРАЗЕН

Тетразен получен и изучен Гофманом и Ротом [16, 2] при диазотировании аминогуанидина, хотя, по-видимому, еще задолго до них его получил Тиле.

В 1892 г. Тиле [29, 2] опубликовал большую работу по получению нитро- и аминогуанидина и изучению их химических свойств. В своей работе он указал, что при действии нитрата натрия на азотнокислый аминогуанидин $H_2N—C(=NH)—NHNH_2 \cdot HNO_3$ образуется вещество, которое представляет собой азотнокислый диазогуанидин $H_2N—C(=NH)—NH—N=N\text{-}NO_3$. Это был первый представитель алифатических диазосоединений, которые до того времени не удавалось получить.

Ганч и Фогт [12], повторяя исследование Тиле над диазотированием аминогуанидина, нашли, что при этом образуется не диазосоединение гуанидина, а азидопроизводное $H_3N—C(=NH)—N_3$ (гуанилазид).

Таким образом, вопрос о возможности образования алифатических диазосоединений остался открытым.

В 1906 г. при своих работах над ароматическими диазосоединениями Гофман и Арнольди получили характерные труднорастворимые очень взрывчатые перхлораты ароматических диазосоединений [17].

Исходя из того, что при помощи хлорной кислоты при диазотировании аминогуанидина может быть удастся выделить диазогуанидин как промежуточный продукт реакции Гофман и Рот [16] провели предварительные опыты в этом направлении и получили бесцветные кристаллы очень взрывчатого перхлората, который при кипячении с водой выделял азот и со спиртовым раствором а-нафтиламина давал красное окрашивание подобно диазосолям. Дальнейшие исследования показали, что при этом образуется вещество с основными свойствами состава $C_2H_8ON_{10}$. На основании исследования химических свойств вещества Гофман и Рот приписывают ему формулу $C_2H_7N_{10}OH$, указывая этим на наличие в его молекуле одной гидроксильной группы.

Это вещество получается с хорошим выходом, если диазотирование аминогуанидина вести не в кислом растворе и при 40° С, как это делал Тиле, а на холоде в нейтральной среде, применяя нитрит натрия в эквивалентных количествах. Образуется стойкий кристаллический бесцветный продукт, который в воде не растворяется, с концентрированными кислотами дает кристаллические соли, которые в воде гидролизуются (при кипячении с водой выделяют азот), с а- и р-нафтиламином и фенилендиамином в абсолютном спирте дают окрашивание.

Наиболее вероятной структурной формулой тетразена до последнего времени принималась

$$H_2N - \overset{\overset{NH}{\|}}{C} - NH - NH - N = N - \overset{\overset{NH}{\|}}{C} - NH - NH - NO,$$

по которой ему и дано рациональное название 1-гуанил-4-нитрозоамингуанилтетразон (сокращенно тетразен).

В данном случае вещество рассматривается как органическое производное непредельного азотоводорода — тетразена $H_2N—NH—N = NH$, в котором по одному водороду у крайних атомов азотной цепи замещено органическим радикалом — гуани- лом и его нитрозоаминозамещенным — гуанилнитрозоамином.

Наряду с указанной формулой для строения молекулы тетразена принимается также аци-форма

$$H_2N - \overset{\overset{NH}{\|}}{C} - NH - NH - N = N - \overset{\overset{NH}{\|}}{C} - NH - N = NOH.$$

Строение тетразена обстоятельно изучено Гофманом и его сотрудниками [16]. Они полагали, что наличие двух атомов углерода в молекуле тетразена $C_2H_8ON_{10}$ свидетельствует о сочетании двух молекул аминогуанидина с азотистой кислотой при реакции диазотирования. Затем наличие 10 атомов указывает, что при реакции диазотирования не было выделения азота из двух молекул аминогуанидина. Наоборот, число атомов азота увеличивалось на два, очевидно, за счет двух молекул азотистой кислоты, вошедших в реакцию. Сюда же присоединился и один атом кислорода из четырех атомов азотистой кислоты.

Принадлежность тетразена к классу диазосоединений доказывается его способностью к диазосочетанию с а- и Р-нафтиламином и тем, что при кипячении с водой и разбавленными кислотами он выделяет значительное количество азота.

Из двух диазогрупп в молекуле тетразена одна в виде диазо- амидной цепи является связью между обоими атомами углерода молекулы, другая же, как диазогидратная группа, служит для образования солей тетразена с кислотами.

При дальнейшем исследовании Гофман пришел к заключению, ■что по,своему строению последняя группа это или нитрозоамин- ная NH—NH—N0, или антидиазогидратная NH—N = N—OH.

Первичные нитрозоамины, по Ганчу, нейтральные вещества, которые купелируются постепенно с Р-нафтолом в отсутствии воды. Теглазен с (3-*нафтолом в спиртовом растворе* без щелочи или со щелочью дает желто-красное окрашивание (на холоде медленно, при нагревании быстро); то же получается с солянокислым спиртовым раствором а- и р-нафтиламина. Подобные реакции находятся в связи с наличием как нитрозоаминной, так и антидиазогидратной группы. Следовательно, в этом отношении вопрос остается открытым. Против наличия антидиазогидратной группы в молекуле тетразена говорит, по Ганчу, вполне нейтральная реакция тетразена на лакмус, но это можно объяснить тем, что кислотные свойства группы —N = NOH нейтрализованы имидными группами, находящимися в частице тетразена.

Подобное внутреннее солеобразование могло бы обяъснить прочность молекулы тетразена и нерастворимость его в воде.

Свойства солей $C_2N_{10}H_7C1$, $C_2N_{10}H_7NO_3$, $(C_2N_{10}H_7)_2$ $S0_4$ не дают ответа, находится ли в молекуле тетразена нитрозоамин- ная или антидиазогидратная группа, так как при образовании солей может иметь место перемещение атома водорода

$$H_2N—NH—NO — H_2N—N = NOH.$$

Между прочим, легкий распад солей тетразена и медленное купелирование *с а- и* р-нафтолом и нафтиламином указывают, что они не принадлежат к типу солей диазония.

В результате вопрос о наличии нитрозоаминной или антидиазо-гидратной группы в молекуле тетразена остается открытым.

Исходя из взглядов Гофмана на строение тетразена, реакция, получения тетразена может быть выражена схемой

/NH NH

C = NH \ ^{2}**NH2**

HONO

У

/

/ NH_2 $^/$ HONO C

= NH / \ NH NH_2

NH

$3H_20$ + H_2N — C — NH — NH — N — N NH— C — NH — NH — NO

или

H_2N—C —NH--NH —N = N —C —NH —N = NOH.

NH

NH

В 1955 г. появилась работа Пэйтинкина, Горвица и Либера [22], ставящая под сомнение принятое для тетразена строение гуанилнитрозоамингуанилтетразена.

По мнению указанных авторов, тетразен $C_2H_8ON_{10}$ имеет строение 1-тетразолил-4-гуанилтетразен моногидрата

N — N ,
;C —N = N — NH — NH — C - NH2.R,O.
N- N.
H N
H

В доказательство наличия в структуре тетразена тетразольного кольца Пэйтинкин и др. приводят следующие основные соображения.

1. При действии на тетразен $C_2H_3ON_{10}$ окиси бария образуется взрывчатое вещество белого цвета, инфракрасный спектр которого совмещается со спектром 5-азидо-тетразола (тетразилазида)

N— N v
II ;c-N_3.
N — N / \H

2. При действии металлического натрия на раствор тетразена в жидком аммиаке происходит аминирование тетразена с образованием 5-аминотетразола

N — N.
II — NH_2.
N — N(
\H

3. При нагревании тетразена с разбавленной серной или соляной кислотой происходит распад тетразена с выделением азота и образованием 5-гидрокситетразола

N N ч
|| ^COH.
N — N ;
ч H

4. При нагревании подкисленной суспензии тетразена с нафтолом образуется азокраситель, имеющий строение

7/ N — N
-N — N
/
H
N = N —C
OH
/

ч / \ /

5. При взаимодействии кислого гидролизата тетразена с бензальдегидом и нитратом натрия образуется с выходом до 45% бензальаминогуанидиннитрат

$C_6H_5CH = N — NH — C — NH_2 \cdot HNO_3$,
II
NH

что подтверждает присутствие в молекуле тетразена аминогуани- динной группировки.

Из фильтрата после отделения бензальаминогуанидиннитрата был выделен 5-гидрокситетразол, что подтверждает наличие в молекуле тетразена тетразольного кольца.

6. При добавлении раствора аминогуанидиннитрата к нейтральному раствору хлорида тетразолдиазония при 0° С получается вещество белого цвета, инфракрасный спектр которого совмещается со спектром тетразена.

Схематично образование тетразена из аминогуанидина и нитрита натрия, по Пэйтинкину, можно представить следующим образом.

Известно, что при действии азотистой кислотой на аминогуани- дин образуется гаунилазид

$H_2N — C — NHNH_2 + HNO_2 \rightarrow H_2N — C — N_3 + 2H_2O$
II II
NH NH

В нейтральном растворе гуанилазид легко циклизуется в аминотетразол

NH
II N — N
$H_2N — C — N_3 \rightarrow$ II $\rangle C-NH_2$.
N — N(
\H

Под влиянием азотистой кислоты аминотетразол диазотируется

N — N. N— N
II $\rangle C — NH_2 + HONO \rightarrow$ II $\rangle C — N = NOH$.
N — N(N—N(
\H \H

Диазогидрат сочетается с аминогуанидином

NH
N — N II
II $\rangle C— N = N — OH + H_2NNH— C — NH_2 \rightarrow$ N — N(
\H

NH
N — N II
II $\rangle$**C —N = N —NH —NH —C—$NH_2 \cdot H_2O$**
N —N(

с образованием тетразолилгуанилтетразенгидрата (тетразена).

Свойства тетразена

По внешнему виду тетразен представляет собой желтое рыхлое вещество, состоящее из мелких стекловидных клинообразных кристаллов;

при 15° С плотность тетразена 1,6255. По данным Бубнова [11, плотность технического тетразена 1,641, чистого тетразена 1,635. Бубнов дает следующую зависимость плотности (в г/см^3) тетразена от давления (в кгс/см^2):

Давление . . .	*100*	*200*	*300*	*400*	*500*	*600*
Плотность . . .	1,052	1,179	1,289	1,304	1,377	1,401
Давление . . .	1000	1200	1400	1600	1800	2000
Плотность . . .	1,493	1,479	1,460	1,503	*1,478*	*1,458*

Гравиметрическая плотность 0,45 г/см^3.

Тетразен не изменяется в обычных условиях хранения. Практически негигроскопичен: при 30° С в атмосфере с содержанием 90% влаги поглощает 0,77% влаги [25].

При хранении в условиях 95%-ной относительной влажности при температуре 25° С тетразен в течение Змее, разлагается незначительно и только несколько снижает чувствительность к некоторым видам начального импульса; при той же влажности, но температуре 55—60° С тетразен в течение 45 сут. хранения превращается в невзрывчатое вещество.

Тетразен практически не растворяется в воде (при 22° С растворимость в виде составляет 0,02%) [25].

Вода при комнатной температуре на тетразен не действует. При нагревании в воде тетразен разлагается и разложение происходит тем быстрее, чем выше температура. Так, при 60° С происходит энергичное разложение с выделением газообразных продуктов. На тетразен действует влажная углекислота (по всей вероятности, в основном действует влага).

Тетразен не растворяется в спирте, ацетоне, эфире, бензоле, четыреххлористом углероде и дихлорэтане. На металлы (железо, медь, алюминий) и взрывчатые вещества (тротил, тетрил, ТЭН, гексоген, бертолетова соль) тетразен не действует при 15—25° С [7].

По данным Гофмана и его сотрудников, разбавленные (10%- ные) минеральные кислоты на тетразен почти не действуют; с концентрированными кислотами он образует соли, в которых максимальное количество кислоты, вступающей в соединение, отвечает наличию одной гидроксильной группы в молекуле $C_2H_7N_{10}OH$. Соли тетразена также обладают свойствами инициирующих взрывчатых веществ.

Хлористоводородная соль $C_2N_{10}H_7C1$ получается при растворении и охлаждении льдом тетразена в дымящей соляной кислоте, фильтровании с прибавлением эфира к фильтрату; выделяющиеся игольчатые или призматические кристаллы сушат в вакууме. Сухая соль взрывается при 140° С. Вещество чувствительно к трению в фарфоровой ступке.

Соль очень мало растворяется в абсолютном спирте; *вода* разлагает соль с выделением свободной соляной кислоты. При кипячении с водой выделяется 23,5% азота, причем образуется ами- дотетразоловая кислота.

Йодистоводородная соль $C_2N_{10}H_7I$ получается при растворении и охлаждении льдом в потоке $C0_2$ тетразена в бесцветной йодистоводородной кислоте, декантировании, прибавлении эфира и оставлении соли стоять на холоде. При этом образуются светло- желтые иглы. Соль (йодит) при трении и нагревании взрывается.

Перхлорат тетразена $C_2N_{10}H_7ClO_4$ получается при внесении тетразена в смесь 70%-ной хлорной кислоты с эфиром. Вещество образуется в виде бесцветных призматических кристаллов; его промывают эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе.

Вещество взрывается при ударе и нагревании; температура вспышки около 140° С. Чувствительность к удару такая же, как у тетразена. Водой гидролизуется *при* нормальной температуре, выделяя при этом тетразен.

Нитрат тетразена $C_2N_{10}H_7NO_3$ получается при растворении тетразена в смеси 68%-ной азотной кислоты с эфиром. Абсолютный спирт хорошо растворяет нитрат тетразена; водой нитрат гидролизуется; температура вспышки 135° С; чувствителен к удару.

Сульфат тетразена $(C_aN_{10}H_7)_2SO_4$ получается при взбалтывании тетразена с 20%-ной серной кислотой; водой гидролизуется; при кипячении с водой выделяет 17,63% азота; температура вспышки 140—145° С; при ударе и трении взрывается.

Соли тетразена способны под влиянием влаги гидролизовы- ваться. Эта склонность к гидролизу не одинакова у различных солей тетразена. У двойных солей тетразена способность гидро- лизовываться проявляется в меньшей степени.

Легкость образования некоторых солей тетразена и их способность к гидролизу может быть использована для очистки тетразена от примесей.

При взаимодействии с растворами едкого натрия и едкого калия тетразен испытывает процессы глубокого распада, при этом выделяется аммиак.

Если испарять щелочной раствор тетразена в вакууме над серной кислотой, то влажная масса продукта самовоспламеняется. При взаимодействии влажного тетразена с амальгамой натрия происходит сильный взрыв. При действии щелочи на тетразен, кроме аммиака, выделяются цианамид $CN(NH_2)$ и тетразила- зид N_3CN_4H. Это подтверждается тем, что при подкислении щелочного раствора тетразена слабой азотной кислотой и прибавлении к раствору азотнокислого серебра (в избытке) был получен осадок, из которого промывкой слабым раствором аммиака была выделена аммиачная соль цианамида, а из фильтрата получена характерная серебряная соль тетразилазида в виде блестящих снежно-белых кристаллов

N —N.
II v-N_8.
N —N/ ˣAg

Распад тетразена под влиянием щелочей (NaOH, KOH) на аммиак, тетразилазид и цианамид можно выразить уравнением

N — N ч
$C_2H_8ON_{10}$ — II — N_3 + H_2N — C = N -f NH_3 + H_20
N — N /

Однако едва ли можно считать, что этим исчерпывается весь сложный процесс распада тетразена.

Действие аммиака на тетразен отличается от действия на него щелочей NaOH и KOH. Тетразен очень стоек по отношению к концентрированному раствору аммиака при обыкновенной температуре, это отличает его от син-диазосоединений.

Для характеристики тетразена следует указать еще о результатах исследования реакции взаимодействия его с рядом других веществ. Так, например, при действии на него перманганата при низкой температуре происходит значительное выделение азота (в разбавленной серной кислоте

более 7 атомов). Такие вещества как, например, сероводород, сернистая кислота, железный купорос, гидроксиламин и его соли на тетразен не действуют.

То обстоятельство, что сероводород и сернистый аммоний не действуют на тетразен, подтверждает отсутствие в нем азидной группы, так как, по Ганчу, азиды мочевины и гуанидина разлагаются в этих условиях с выделением серы, азота и образованием мочевины или гуанидина.

Температура вспышки тетразена 160° С (при 5-секундной задержке). При воспламенении взрывается со слабым звуком с выделением черного дыма. Теплота разложения 558,8 ккал/кг. Продукты взрыва тетразена имеют щелочную реакцию. Теплота образования — 70 ккал/моль.

При испытании тетразена нагреванием он при 75° С теряет в массе 0,71% за первые 94 сут, но без выделения окислов азота.

При температуре выше 75° С через первые 10 сут теряет в массе около 8% и превращается в желтый, но все еще взрывчатый порошок [1].

Энергия активации термического разложения равна 32 ккал/моль [8].

Чувствительность тетразена к удару немного выше, чем у гремучей ртути. Тетразен взрывается при падении груза 227 г с высоты 20 см, тогда как для гремучей ртути при том же грузе требуется высота около 23 см.

По данным Козлова, тетразен значительно менее чувствителен к трению, чем гремучая ртуть (см. с. 61).

Влажный тетразен менее чувствителен к удару, чем сухой [7].

Зависимость чувствительности тетразена к удару грузом 500 г от влажности приведена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

	Количество взрывов, %		Высота	Количество взрывов, %	
падения, см	сухого	влажного	падения, см	сухого	влажного
30	15	–	60	–	20
40	55	–	70	–	35
50	90	–	80	–	45

При действии потока нейтронов 10^{13}—10^{15} нейтронов/см^2 тетразен не взрывается [20].

Бризантность и инициирующая способность тетразена по Ринкенбаху и Бэртону [25] — функция его плотности, которая в свою очередь зависит от давления при прессовании тетразена. Бризантность испытывалась по методу песочной пробы. Навеску тетразена 0,4 г запрессовывали в капсюльную гильзу под давлением от 0 до 214 кгс/см^2. С повышением давления прессования бризантность тетразена уменьшается.

В ряде опытов сверху тетразена помещали навески тринитрорезорцианата свинца или гремучей ртути, спрессованной под тем же давлением, что и тетразен. Капсюль взрывали в песке. Из массы раздробленного песка вычитали массу песка, приходящуюся на долю тринитрорезорцината свинца или гремучей ртути. При испытаниях капсюль воспламеняли бикфордовым шнуром (табл. 5.2).

Был проведен ряд опытов (Ринкенбах, Бэртон) для выяснения возможности применения тетразена как инициирующего ВВ для снаряжения капсюлей-детонаторов. Для этого был взят тетрил, который взрывали тетразеном при различных условиях прессования с прибавкой дополнительного инициатора или без него. Полнота детонации определялась песочной пробой.

Навеска тетразена, г	Давление прессования, кгс/см^2	Масса раздроблен-ного песка, г	Навеска тетразена, г	Давление прессования, кгс/см^2	Масса раздроблен-ного песка, г
0,40 0,40	0 17,5	13,1 9,2	0,40 0,40	35,0 214,0	7,5 5,0

Тетрил в количестве 0,4 г прессовали под давлением 214 кгс/см^2. Тетразен и добавочный детонатор прессовали при одном и том же давлении (табл. 5.3).

Таблица 5.3

. Масса тетразена, г	Давления прессования, кгс/см^г	Масса тринитрорезорцината евнница, г	Масса песка, раздробленного тетрилом, г
0,4	0	0	35,6
0,4	35	0	Нет
0,4	35	0,4	33,4
0,4	35	0,3	33,6
0,4	35	0,2	35,9
0,4	35	0,18	41,1
0,4	35	0,10	39,2 '
0,4	35	0,05	Нет |
0,3	35	0,25	Нет
0,4	214	0,40	Нет 1
0,4	214	0,40	35,2 1

Из этих данных можно сделать вывод, что тетразен в количестве 0,4 г при прессовании под давлением до 35 кгс/см^2 с добавкой минимум 0,1 г тринитрорезорцината свинца может служить в кап- сюлях-детонаторах инициирующим веществом для детонации вторичного заряда — тетрила. Меньшее количество тетразена (0,3 г) даже с добавкой 0,25 г тринитрорезорцината свинца при том же давлении прессования с тетрилом дает отказ. С увеличением давления при прессовании тетразена инициирующее действие его значительно понижается. При 214 кгс/см^2 и добавке 0,4 г тринитрорезорцината свинца тетрил детонирует. Это, можно полагать, находится в прямом отношении с понижением бризантной способности тетразена (насколько она определяется песочной пробой).

Данные по восприимчивости тетразена к мостиковому электрозапалу [30] приведены в табл. 5.4.

Вещество	Расстояние от запала, см	
	6 вспышек из 6 проб	1 вспышка из 6 проб
Тетразен непрессовгнный	15	25 Отказ
Тетразен, спрессованный под давлением 200 кгс/см^2	Отказ	

За последние 15—20 лет появилось много патентов, предлагающих применять тетразен при изготовлении ударных составов для капсюлей-воспламенителей. Дело в том, что обычные грему- чертутные составы при применении их в огнестрельном оружии вызывают коррозию металлов. Замена гремучей ртути тетразеном сильно ограничивает коррозирующее действие продуктов взрыва ударных составов.

В современных ударных или воспламенительных составах тетразен применяется в количестве от 0,5 до 15% в смеси стринитро- резорцинатом свинца, азотнокислым барием, сернистой сурьмой, силицидом и т. п. Незначительная примесь тетразена сообщает составам, содержащим тринитрорезорцинат свинца, хорошую чувствительность к удару. Добавка тетразена в количестве 2—3% придает азиду свинца хорошую восприимчивость к наколу.

Получение тетразена

Для получения тетразена в качестве исходного продукта необходим аминогуанидин, который в виде свободного основания является нестойким соединением, с кислотами же дает прочные /№Н

соли типа H_2N — C' . Из солей аминогуанидина

^{X}NH — NH_2HX

представляют интерес аминогуанидиннитрат, аминогуанидкн- сульфат и аминогуанидинкарбонат; последняя соль в воде не растворяется.

Из свойств аминогуанидина характерно отношение его к азотистой кислоте; при взаимодействии с ней образуется:

а) в нейтральных растворах тетразен;

б) в кислом азотнокислом растворе гуанилазид H_2N—C—N_3;

NH

в) в уксуснокислой среде

диазоаминотетразол N — N

JI ^ C — NH — N = N — C$_ч$ N — N\

^{X}H

//ч -N '1 .1 N — ■ N / H^7

Аминогуанидин может быть получен:

восстановлением нитрогуанидина

$$H_2N — C (NH) — NH\ N0_2 + 3H_2$$

$$H_2N — C (NH) — NH — NH_2 + 2H_aO;$$

конденсацией гидразина с цианамидом
$H_2N — C = N + H_2N — NH_2 — H_2N — C (NH) NH NH_2$;
конденсацией гидразина с метилизотиомочевиной

$$H_2N — C (NH) — SCH_3 + H_2N — NH_2 \text{ -»- } H_2N — C (NH) — NH — NH_2 + CH_3SH.$$

В качестве исходного продукта для получения аминогуанидина наибольший интерес представляет нитрогуанидин.

Нитрогуанидин — длинные иголообразные кристаллы с температурой плавления 230—232° С. При 220° С нитрогуанидин возгоняется и частично разлагается. Плотность нитрогуанидина 1,6859 при 15° С.

Нитрогуанидин негигроскопичен, термически стоек; с цинковой пылью, едким натрием и железным купоросом моментально дает кровавое окрашивание; эта реакция очень удобна для определения конца восстановления нитрогуанидина до аминогуанидина.

Растворимость нитргуанидина в воде (100 г) характеризуется следующими данными: при 19° С растворяется 0,38 г, при 50,8° С— 1,39 г; при 71,8° С — 2,86 г; при 85,3° С — 4,87 г; при 96,4° С — 8,93 г.

Нитрогуанидин может быть получен при дегидратации нитрата гуанидина $H_2N — C (= NH) — NH_2HN0_3\ H_2N — C (= NH) — NHN0_2$

или путем нитрации сульфата гуанидина

$$H_2N — C (=NH) — NH_2\text{-}H_2S0_4 + HN0_3 \text{ -> } H_2N — C (NH) — NHN0_2 + H_20 \text{ -f } H_2S0_4.$$

Нитрат гуанидина может быть получен сплавлением кальций-цианамида с нитратом аммония

$CaCN_2 + 3NH_4N0_3\ H_2N — C (NH) — NH_2\text{-}HN0_3$ или

сплавлением дициандиамида с нитратом аммония

$$NC — NH — C (NH)\ NH_2 + 2NH_4N0_3\ 2H_2NC (NH)\ NH_2\text{-}HN0_3.$$

Тетразен изготовляют из аминогуанидинбикарбоната (АГБ) или аминогуанидинсульфата (АГС).

П о л у ч е н и е т е т р а з е н а из АГБ. Аминогуанидин-бикарбонат—белый порошок с температурой плавления 170° С с разложением. Соль негигроскопична и не растворяется в воде.

Для получения тетразена нерастворимый в воде АГБ необходимо перевести в растворимый в воде аминогуанидиннитрат (АГН). Для этого в бачок из нержавеющей стали, установленный в водяной бане, загружают АГБ и в него при работающей мешалке и температуре бани около 70° С приливают 16%-ную азотную кислоту до прекращения выделения углекислого газа

$$H_2N — C(NH) — NHNH_2\text{-}H_2C0_3 — H_20 + + C0_2 + H_2N — C(NH)\ NHNH_2\text{-}HN0_3$$

Для полного удаления углекислоты реакционную массу подогревают до 70—75° С, фильтруют на вакуум-фильтре и приготовленный раствор АГН в дальнейшем частями используют для получения тетразена.

Одновременно приготовляют 5N раствор нитрита натрия путем растворения нитрита натрия в воде в количестве, необходимом для проведения нескольких операций. После фильтрации раствор нитрита натрия также используют для получения тетразена.

В бак осаждения из нержавеющей стали загружают 5N раствор нитрита натрия, нагретый до 55—60° С. Затем при работающей мешалке приливают раствор АГН, подкисленный 2N азотной кислотой, предварительно нагретой до 55—60° С. В течение всей реакции поддерживается температура 56—60° С. Процесс длится 35—50 мин. По окончании реакции реакционную массу охлаждают до 35—40° С и содержимое самотеком сливают по резиновому шлангу на вакуум-воронку, установленную в отдельной кабинке за специальным щитом. После спуска содержимое бака промывают водой, которую также самотеком спускают на вакуум- воронку с продуктом. После отсасывания маточного раствора дают 2—3 водные промывки, снова отсасывают раствор и дважды промывают спиртом. Затем тщательно отжимают тетразен, раскладывают его на лотки, которые устанавливают в сушильный шкаф, и сушат при 40—45° С в течение 6—10 ч.

Высушенный тетразен подают в отдельную кабину на сортировку.

Отсортированный тетразен ссыпают в предварительно отведенные папковые коробки. От каждой операции осаждения берут пробу на полный анализ.

Закрытые коробки с тетразеном переносят в погребок для хранения.

П о л у ч е н и е т е т р а з е н а из АГ'С. Аминогуанидин- сульфат — кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 203° С. АГС лучше растворяется в воде (25%), чем АГН (9%):

$$2H_2N — C(NH) — NH — NH_2\ H_2S0_4 + 2NaN0_2\ C_2H_8ON_{10} +$$

$$Na_2S0_4 + H_2S0_4 + 3H_20.$$

Необходимые для проведения реакции растворы аминогуанидинсульфата и нитрита натрия приготовляют следующим образом. Навеску АГС растворяют в аппарате из нержавеющей стали при температуре не выше 65° С в дистиллированной воде. Подготовленный раствор фильтруют, подкисляют 70—100%-ной уксусной кислотой и направляют в кабину осаждения.

Раствор нитрита натрия готовят путем растворения его в дистиллированной воде, после чего фильтруют и переносят в кабину осаждения.

Реакцию взаимодействия АГС и нитрита натрия проводят в цилиндрическом баке осаждения из нержавеющей стали, установленном за специальным броневым щитом в кабине осаждения. В бак заливают раствор нитрита натрия, нагретого до 50—55° С, пускают в ход мешалку и вносят раствор АГС. После сливания растворов температура несколько повышается. При повышении температуры выше 62° С в бак наливают холодную дистиллированную воду, останавливают мешалку и дают выдержку в течение 1—2 ч. Конец реакции определяют по снижению температуры до 45° С. После этого включают мешалку (80—100 об/мин), реакционную массу спускают по шлангу на воронку вакуум-фильтра. После фильтрации тетразен промывают 5—6 раз холодной дистиллированной водой; отсасывают воду и три раза промывают спиртом.

Тетразен сушат на лотках в кабине сушки при 40—45° С. Высушенный тетразен подвергают тем же операциям, что и тетразен, полученный из АГБ.

Сухой тетразен, полученный из АГБ или АГС, в специальных коробочках с крышками массой не более 300 г в каждой направляют в погребок для хранения, обвалованный с трех сторон и имеющий наружное освещение; пол погребка должен быть выстлан линолеумом или листовой резиной. Коробки с тетразеном устанавливают в гнезда решетки, укрепленной на столе, покрытом клеенкой.

Помещение для хранения тетразена должно быть сухим и иметь температуру не менее 16° С при относительной влажности воздуха не более 65 %.

При хранении более 1 мес в тетразене перед запуском в производство определяют содержание влаги и летучих веществ.

Анализ тетразена

Каст и Мец [3] в 1934 г. указывали, что аналитического метода определения тетразена до сих пор не описано и на практике обычно ограничиваются испытанием на чувствительность к удару и микроскопическим исследованиям.

Рекомендуется определять содержание азота в тетразене следующим образом. Около 0,2 г тетразена, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу (тщательно высушенную) емкость около 500 мл вместе с 3 г свежевысушенного сернокислого натрия (безводного), затем приливают 20 мл концентрированной серной кислоты и оставляют в покое на 0,5— 1,5 ч. В горло колбы вставляют стеклянную насадку (маленькую воронку) и нагревают колбу (сначала очень осторожно) на расстоянии 1,5—2 см от нагревательной поверхности плитки, покрытой асбестом, время от времени слегка перемешивая содержимое колбы; после растворения тетразена и сернокислого натрия колбу ставят на плитку через асбестированную сетку и кипятят в течение 1,5 ч. По окончании кипячения содержимое колбы охлаждают и приливают в нее 250 мл дистиллированной воды, обмывая при этом насадку. Через капельную воронку осторожно

приливают 100 мл 10%-ного раствора едкого натрия. Содержимое колбы нагревают и отгон собирают в приемник, в который налито 50 мл 0,1 N раствора серной кислоты, подкрашенной красным спиртовым раствором метилового спирта. Конец аллонжа, соединяющего холодильник с приемником, должен быть опущен до дна последнего во избежание потерь аммиака. Собирают 50—100 мл отгона; при этом следует, чтобы во время перегонки не произошло засасывания жидкости из приемника. Перегонку прекращают и аллонж обмывают.

Избыток серной кислоты в приемнике оттитровывают 0,1 N раствором едкого натрия.

Содержание азота x_2 (в %) вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(50 - y)\,0{,}0014 \cdot 100}{Б} = \frac{0{,}14\,(50 - y)}{Б}$$

где *Б* — навеска тетразена, г;

v—количество (точно) 0,1 N раствора едкого натрия, пошедшего на титрование избытка серной кислоты, мл;

0,0014—количество азота, г, соответствующее 1 мл (точно) 0 , 1 N раствора серной кислоты;

50—количество (точно) 0,1 N раствора серной кислоты, мл.

К сожалению, этот метод анализа нельзя признать удачным, так как определяется только часть азота. Так, вообще содержание азота в тетразене составляет 10 атомов (около 74,5%), а определенное по данному методу — от 2,5 до 3 атомов (19—22,5%). Нельзя считать удачным и метод определения содержания нерастворимых в воде примесей путем растворения в 100 мл воды 1,0 г тетразена. Дело в том, что растворимость тетразена в воде ничтожна (0,02 г в 100 мл воды), при нагревании в воде тетразен разлагается (с выделением газообразных продуктов) и тем быстрее, чем выше температура.

При широко распространенном методе количественного анализа тетразена происходит взаимодействие тетразена с азотнокислым серебром с образованием серебряной соли

$$C_2N_{10}H_8O + 2AgN0_3 + 3H_20\ C_2N_{10}H_7OAg\ AgN0_3\ 3H_20 +$$

HNO

Ко взвешенному тетразену (0,05—0,15 г) добавляют 10 мл метилового спирта и 10 мл концентрированной азотной $^{3-}$ кислоты, перемешивают и добавляют еще 10 мл метилового спирта. После растворения добавляют еще 50 мл метилового спирта, 20 мл азотной кислоты (1:1) и с помощью пипетки вводят 25 мл 0,1 N раствора азотнокислого серебра. Все хорошо перемешивают и оставляют стоять 24 ч. За это время серебряная соль кристаллизуется в виде блестящих иголочек. Осадок отсасывают через фильтр Шотта (№ 4), промывают метиловым спиртом, сушат при 60—70° С и затем взвешивают и умножением на фактор 0,36257 производят пересчет на тетразен. Относительная молекулярная масса тетразена равна 188,164; серебряной соли $C_2N_{10}H_7OAgAgNO_3$-$3H_2O$ равна 518,972. Таким образом, 1 г серебряной соли соответствует 188,16:518,97=0,36257 г тетразена.

По данному методу, из 11 контрольных анализов чистого тетразена отклонения были в пределах от 0,53 до 0,76%.

Качественное определение тетразена в ударных составах. По образованию двойной серебряной соли можно качественно определить тетразен в ударных составах, применяющихся для снаряжения капсюлей-воспламенителей. Для этого к составу прибавляют азотную кислоту (1 : 1), фильтруют и к прозрачному раствору добавляют избыточное количество раствора азотнокислого серебра. Выпадение белого осадка указывает на присутствие тетразена.

Количественному осаждению серебряной соли мешает присутствие некоторых составных частей ударного состава, переходящих в раствор при действии разбавленной азотной кислоты.

Разделение тринитрорезорцината свинца и тетразена. Среди растворителей наиболее подходящий для растворения тринитрорезорцината свинца — формамид

$$H_aN—C\diagup H$$

Хотя тетразен, содержание которого в воспламенительных составах обычно составляет несколько процентов, частично растворяется в формамиде, но на холоде растворимость его мала. Химически чистый формамид замораживают в закрытом сосуде льдом или охлаждающей смесью и применяют для анализа непосредственно после оттаивания.

Методика анализа. В колбочку емкостью 50 мл вносят около 0,6 г смеси ТНРС и тетразена, добавляют 20 мл по возможности

холодного формамида и помешивают стеклянной палочкой до полного растворения тринитрорезорцината свинца. Раствор фильтруют через предварительно взвешенный фильтр Шотта (№ 4), а оставшийся в колбе тетразен четыре раза промывают (с последующей декантацией) охлажденным формамидом по 5 мл каждый раз до получения бесцветного фильтрата. После отсасывания формамида тетразен с помощью ацетона переводят в стеклянный фильтр, промывают, высушивают при 35° С и взвешивают.

Лучшие результаты получаются, если применять формамид, насыщенный тетразеном при комнатной температуре.

Полярографическое определение тетразена. В 1957 г. описан [31] полярографический метод определения тетразена. Навеску вещества, содержащего 1—10 мг тетразена, растворяют в 10 мл 2,6 М раствора НС1, раствор смешивают с 10 мл 0,867 М раствора тартрата натрия и 0,5 мл 0,5%-ного раствора желатины, доводят водой до 50 мл и полярографируют при напряжениях от —0,2 до —0,6 В. Потенциал полуволны колеблется от 0,34 до 0,37 В. Количество тетразена определяют по кривой зависимости диффузионного тока от концентрации тетразена, построенной по полярограммам стандартных растворов. Эта зависимость линейна при концентрациях тетразена $1,4\text{-}10^{-4}$ — $1,0\text{-Ю}^{-3}$. Продукты разложения тетразена в условиях анализа не мешают определению.

5.2. ТЕТРАЗОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

N - N 4
Тетразол || , C — H — пятичленное гетероциклическое
N — N(
\H

соединение, содержащее четыре атома азота. Он является родоначальником большого класса органических соединений. Впервые тетразол был получен из производных фенилгидразина [5, 4]. Он может быть также получен при нагревании азотистоводородной кислоты с безводной синильной кислотой [10] $HCN + HN_3$ —» N_4CH_2, а также из аминотетразола [14] и из циантетразола [21].

Водород, находящийся у азота, способен замещаться металлами [5].

Тетразол представляет собой слабую одноосновную кислоту, кристаллизующуюся в виде бесцветных листочков или иголочек с температурой плавления 157—158° С; легко растворяется в воде, спирте, ацетоне и уксусной кислоте, хуже в*бензоле. Тетразол отличается Гстойкостью к химическим реагентам и механическим воздействиям. Теплота образования Ггетразола равна 56,66 ккал/моль [6], теплота сгорания равна 219,03 ккал/моль. Тетразол был предложен для применения в инициирующих составах в виде солей [15, 24].

Известно большое число производных тетразола, из которых многие обладают интересными взрывчатыми свойствами. Для получения ряда производных тетразола сам тетразол, как исходный продукт, интереса не представляет. Производные тетразола получаются проще чем сам тетразол, и исходные вещества для их синтеза значительно более доступны.

Исходным продуктом для получения многих производных

N - N 4
тетразола является аминотетразол || C — NH_2.
N — N (

\H

А м и н о т е т р а з о л кристаллизуется в виде бесцветных призм или блестящих листочков с одной молекулой воды. При нагревании до 100° С аминотетразол теряет воду и при 203° С плавится. Аминотетразол с трудом растворяется в холодной воде и легко в горячей, плохо — в спирте и лучше — в эфире.

Аминотетразол — слабая одноосновная кислота; с металлами N - N
образует соли типа || ^C — NH_2.
N — N (
\ M e

Натриевая соль аминотетразола кристаллизуется в виде желтых призм с тремя молекулами воды (легко растворяется в воде).

Характерная реакция на свободный аминотетразол — образование аморфного осадка зеленого цвета при взаимодействии с раствором сульфата меди в присутствии ацетата натрия. Этот осадок не растворяется в уксусной и растворяется в соляной кислоте.

Аминотетразол и его натриевая соль к удару не чуствительны; при нагревании слабо вспыхивают. Аминотетразол можно получить различными методами.

1. По методу Тиле [29], аминотетразол получают из амино-гуанидинитрата, при действии на него азотистой кислотой образуется диазогуанидиннитрат. Ганч [12] подверг сомнению взгляды Тиле на образование диазогуанидиннитрата и доказал, что в данном случае образуется карбамидимидазид (гуанилазид) H_2N—C(NH)—N_3.

Из работы Ганча вытекает аналогия между карбамидимидази- дом и азидом карбаминовой кислоты с той лишь существенной разницей, что вследствие наличия иминной группы карбамидимидазид способен образовывать соли с кислотами, чего не дает азид карбаминовой кислоты. При кипячении с раствором ацетата или карбоната натрия карбамидимидазид перегруппировывается в аминотетразол.

Ганч и Фогт указали [12], что если водный раствор нитрата гуанилазида кипятить 2 ч, то он без выделения азотистоводородной кислоты переходит в аминотетразол.

2. Метод Штолле и Шика [26] основан на взаимодействии дициандиамида с азидом натрия в солянокислой среде, т. е.

/ N H — N
H_2N — C (NH) — NH — CN 4- $2HN_3$ -»$2H_2N$ — C/ ц
ᵡN — N.

84 г (1 моль) дициандиамида и 130 г (2 моля) азида натрия растворяют в колбе в 1 л воды при 50° С. В колбу из капельной воронки небольшими порциями при встряхивании вливают рассчитанное количество соляной кислоты плотностью 1,19. После отстаивания (4—5 дней) выделившийся аминотетразол отсасывают, промывают и сушат на воздухе. Выход должен быть 97% от теоретического.

Одним из производных аминотетразола, применявшихся во второй мировой войне в качестве составляющей воспламенитель- ной массы в электрозапалах, было свинцовое производное азо- тетразола.

N — N ^ л-N — N
А з о т е т р а з о л 11 — N = N — C || представ-
N — N ' ^N — N
\ / H H

ляет собой нестойкое соединение и существует только в виде солей. Тиле [29] впервые получил ряд солей азотетразола и показал, что такие соли, как

натриевая, калиевая, бариевая и кальциевая, содержат кристаллизационную воду и не являются взрывчатыми веществами. t

Как показал Тиле, при действии на натриевую соль азотетразола соляной кислотой соль разлагается с выделением азота.

При подкислении водного раствора натриевого производного азотетразола выделяется азотетразол, который немедленно разлагается с образованием гидразинотетразола, муравьиной кислоты и азота. Представляет интерес детальное изучение этой реакции с целью применения ее для анализа солей азотетразола.

Н а т р и е в а я   с о л ь   а з о т е т р а з о л а получается при окислении аминотетразола перманганатом калия в присутствии больших количеств щелочи N - N 4

6 || ^C — $NH_2.H_20$ + $4KMn0_4$ + 6Na0H —
N — N <
NH
N — N x   /y N — N
- 11)C —N = N —C^ [| -$5H_20$ + N — N '   N — N
\ / Na   Na
-)- 4KOH -f $4Mn0_2$ + $6H_20$.

Натриевая соль азотетразола кристаллизуется с пятью молекулами воды. При 30° С натриевая соль теряет две молекулы воды, а при 75° С обезвоживается совершенно. Обезвоженная натриевая соль азотетразола весьма чувствительна к удару и нагреванию. От луча огня бикфордова шнура натриевая соль с пятью и тремя молекулами воды лишь потрескивает, в то время как обезвоженная взрывается с сильным звуком. Подрыв 10 г безводной соли в бомбе Трауцля дает раздутие 120 мл. Безводная натриевая соль при растирании в неглазурованной фарфоровой ступке при слабом давлении взрывается, в то время как продукт, содержащий пять молекул воды, можно спокойно растирать в ступке. Как показал Тиле, калиевая соль по своим свойствам аналогична натриевой.

Натриевая соль азотетразола является исходным продуктом для получения других металлических производных азотетразола, из которых наибольший интерес представляет свинцовая соль.

Соли кальция и бария получаются при действии хлористых солей этих металлов на азотетразол натрия. Оба соединения представляют собой желтые кристаллические вещества, содержащие кристаллизационную воду; они плохо растворяются в холодной и лучше в горячей воде.

Ц и н к о в а я   с о л ь   а з о т е т р а з о л а — желтые блестящие кристаллы, растворяющиеся в воде и органических растворителях. Вещество неустойчиво при нагревании выше 60° С, при ударе и трении не взрывается. Температура вспышки 161— 176° С.

М е д н а я   с о л ь   а з о т е т р а з о л а $C_2N_{10}Cu$ получается из натриевой соли при взаимодействии с медным купоросом; кристаллизуется без воды в виде кристаллов темно-зеленого цвета; температура вспышки 161,5° С (при 5-секундной задержке), очень чувствительна к трению, удару, наколу жалом и лучу огня, обладает инициирующей способностью (минимальный заряд по тетрилу, как у азида свинца).

Р т у т н а я   с о л ь   а з о т е т р а з о л а $C_2N_{10}Hg$ — аморфное вещество коричневого цвета, которое кристаллизуется без воды. Температура вспышки соли 155° С, очень чувствительна к удару, минимальный заряд по ТЭНу 0,11 г. Ртутная соль очень гигроскопична.

С е р е б р я н а я   с о л ь   а з о т е т р а з о л а $C_2N_{10}Ag$ — кристаллическое вещество с температурой вспышки 185,5° С, стойкое;

чувствительность к удару, как у гремучей ртути. Минимальный заряд по ТЭНу 0,03 г при давлении 160 кгс/см^2, 0,13 г при давлении 500 кгс/см^2. Соль очень гигроскопична, в увлажненном состоянии не воспламеняется от луча огня.

Ж е л е з н а я с о л ь а з о т е т р а з о л а — кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, растворяется в кислотах и щелочах, плохо растворяется в воде, спирте и ацетоне; при трении и ударе не взрывается, температура вспышки 164—165° С.

С в и н ц о в а я с о л ь а з о т е т р а з о л а — кристаллическое вещество желтого цвета, не растворяется в органических растворителях, растворяется в слабых кислотах и щелочах.

Наибольший интерес представляет основная свинцовая соль азотетразола

N —N. ^ N — N
I! ^C —N = N - C (Ц N _ N / \N —
N

^Pb⁷' PЬ0-5H$_2$0,

широко рекламируемая в патентной литературе для изготовления электрозапальных головок.

Свинцовая соль (основная) азотетразола $C_2N_{10}Pb$ $PbO \cdot 5H_2O$— кристаллическое вещество оранжевого цвета, не растворяется в воде, весьма слабо растворяется в большинстве органических растворителей, лучше всего — в разбавленной азотной кислоте и ацетате аммония; температура вспышки 194—196° С, по чувствительности к удару и трению более чувствительна, чем гремучая ртуть; инициирующей способностью не обладает. Соль применяется в качестве воспламенительного состава в твердокапель- ных высокочувствительных электровоспламенителях [24].

Основную свинцовую соль азотетразола изготовляли в Германии в полузаводских условиях. Неопасные операции (получение натриевой соли аминотетразола и окисление ее до натриевого производного азотетразола) проводили в лабораторных помещениях, а основной азотетразол свинца осаждали в мастерской на аппаратуре осаждения азида свинца.

Аминотетразол получили по способу Штолле взаимодействием дициандиамида с азидом натрия в солянокислой среде (см. с. 395).

Он шел на приготовление аминотетразола натрия, для чего аминотетразол растворяли в 25%-ном растворе едкого натрия

|| ^C —NHNH$_2$-H$_2$0 + Na0H + H$_2$0-^ N — N (
\H

N - N 4 - y ;CNH$_2$-3H$_2$O.
N — N (
\N a

Для этой реакции применяли значительный избыток едкого натрия, чтобы обеспечить необходимую щелочную среду для последующей реакции окисления.

Для окисления натриевой соли аминотетразола в натриевую соль азотетразола щелочной раствор первой соли нагревали до 70—80°С и в него загружали перманганат калия с такой скоростью, чтобы температура реагирующей смеси была 95—100° С. Перманганат калия брали примерно на 25—27% больше теоретического. Конец реакции определяли по цвету капли раствора, для чего одну каплю раствора реагирующей смеси помещали на бумажный фильтр; раствор должен был быть коричневого цвета без зеленого оттенка, характеризующего присутствие в растворе Мп0_4. В случае появления зеленой окраски, свидетельствующей о большом избытке пер- манганата калия, небольшими порциями добавляли аминотетразол до ее исчезновения.

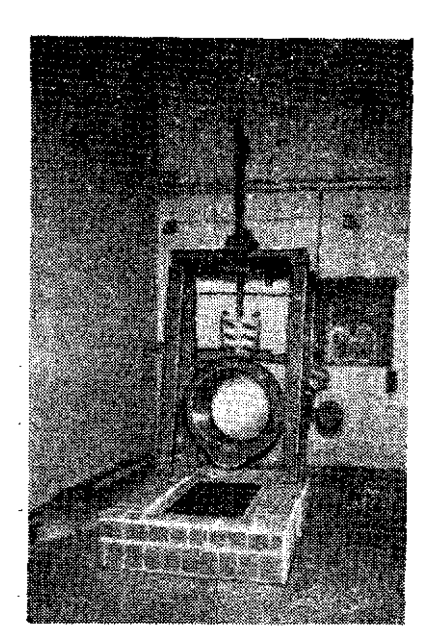


Рис. 5.1. Бак с водяной рубашкой для осаждения, подогрёва и охлаж- дения раствора

Горячий раствор отфильтровывали через обогреваемую до 95—100° С вакуум-воронку от выпавшей двуокиси марганца и охлаждали. При охлаждении выпадали кристаллы азотетразола натрия с пятью молекулами кристаллизационной воды; их отфильтровывали, промывали водой и при необходимости перекристаллизовывали из горячей воды.

Готовый продукт сушили при температуре, не превышающей 30° С, так как при более высокой температуре могла быть удалена кристаллизационная вода и дальнейшая сушка становилась опасной из-за возможности воспламенения и последующей детонации продукта.

Для получения основной свинцовой соли азотетразола приготовляли 7,5%-ный раствор нитрата свинца и 3%-ный раствор натриевой соли азотетразола с содержанием 0,775% едкого натрия.

Свинцовую соль осаждали в мастерской азида свинца. Фильтрованные растворы заливали в два стеклянных мерника емкостью 50 л каждый, расположенных в разных, изолированных друг от друга помещениях. Из мерников растворы самотеком направлялись в помещение для осаждения, где находился бак осаждения из стали, снабженный рубашкой для нагревания теплой водой и охлаждения и четырехлопастной мешалкой, делающей до 120 об/мин. Мешалка легко выбирается из бака. Сам бак поворачивался около горизонтальной оси на 180° С (рис. 5.1).

Вначале в бак заливали воду с добавкой 7,5%-иого раствора нитрата свинца, затем при перемешивании мешалкой (100 об/мин) и температуре 43—44° С в течение 1 ч с одинаковой скоростью одновременно заливали растворы нитрата свинца и азотетразола натрия.

После этого давали выдержку в течение 3 мин. Образовавшаяся основная свинцовая соль азотетразола выпадала на дно бака в виде тонких игольчатых кристаллов.

Отстоявшийся и остывший маточный раствор декантировали, осадок промывали 30 л подогретой до 30—35° С воды при перемешивании в течение 3 мин. Затем бак поворачивали вокруг горизонтальной оси и осадок вместе с промывными водами сливали на фильтровальное полотно, где и отфильтровывали. Раму с фильтровальным полотном переносили на специальный постамент, продукт смывали водой на вакуум-фильтр, промывали водой и чистым спиртом, а затем увлажненный спиртом отправляли на хранение. Выход был около 78% теоретического, считая на натриевое производное азотетразола.

В Германии «азосвинец» применяли в спиртовлажном состоянии и с помощью цапонового лака наносили на мостик накаливания.

Д и а з о т е т р а з о л . При диазотировании аминотетразола в солянокислой среде получается диазотетразол [29, 4]

```
N - N            /C1
I !  ) C - N C  N — N (
                  ^ N
        \H
```

Это диазосоединение обладает способностью вступать в реакцию сочетания. Так, например, при сочетании диазотетразола с гидразином образуется бисдиазотетразолгидразид, содержащий 87,5% азота:

```
N — N                                              N —N
11 II                                              II II
N C ~ N = N— NH — NH — N = N— N C V \ / N  N
  I                                                  I
  H                                                  H
```

Температура плавления 120—123° С. Чрезвычайно чувствителен к удару и трению [16]. При 90° С взрывается с большой силой. Медная соль бисдиазотетразолгидразида, получаемая прилива- нием раствора сульфата меди к водной суспензии бисдиазотетразолгидразида при 0° С, имеет температуру вспышки 185° С, взрывается от накола, удара, трения и луча огня.

Диазотетразол — чрезвычайно чувствительное взрывчатое вещество. Его водные растворы при концентрации выше 6—7% даже при 0° С взрываются от ничтожного импульса.

Натриевая соль (изодиазотат), получаемая путем нейтрализации хлористого диазотетразола щелочью

N — N = C— N — N — ONa

" / N ~ N \ N a

довольно стойкое соединение, которое при нагревании дает вспышку.

В случае необходимости работать с диазотетразолом обычно получают 2,5—3% -ный раствор диазотетразола и, если он не нужен для дальнейших синтезов, его добавлением раствора едкого натрия переводят в натриевую соль диазотата.

Диазотетразол получают по способу Тиле диазотированием аминотетразола в солянокислой среде

||) C — NH_2 -f $NaN0_2$ + 3HC1 N — N (

\ N a

CI

N - N 4 I

У ^ C — N = N-f2NaCl+$2H_20$ N — N (

\H

Диазотетразол может служить исходным продуктом для получения других производных тетразола. Так, например, при взаимодействии на холоде с хлоргидратом семикарбазида в присутствии ацетата натрия образуется диазотетразолсемикарбазид

N - N 4

II /C —N —NH—NH —CO —NH_2-H_20 N — N (

\H

стойкое вещество, плавящееся при 122° С.

При взаимодействии с фенилгидразином в уксуснокислом растворе при комнатной температуре [16] образуется диазотетра- золфенилгидразид

| | ^C — N = N — N — NH_2, N — N (

I

\H C_6H_5

который при кристаллизации из смеси метанола с эфиром выпадает в виде оранжево-желтых кристаллов. Разлагается при 139— 140° С. Предложен Ратсбуром для применения в инициирующих смесях.

При диазотировании аминотетразола в присутствии ацетата натрия получается диазоаминотетразол [18]

N — Nv ,N — N
|| ^C — N — N — NH — C^ N — N(
N — N .
H/

Диазоаминотетразол имеет три атома водорода, способных замещаться металлами. Известен ряд патентов, предлагающих соли диазоаминотетразола в качестве составляющих воспламенительных смесей.

Для получения медной соли мононатриевую соль диазоаминотетразола растворяют в воде, к которой прибавлен 25%-ный раствор едкого натрия. К полученному раствору при комнатной температуре при помешивании приливают 10-ный раствор сульфата меди. Выпавший осадок зеленовато-оливкового цвета отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром и сушат при комнатной температуре. Температура вспышки 195—220° С. К удару и трению соль мало чувствительна.

Двойная медноаммиачная соль получается при обработке осадка медной соли аммиаком; к трению и удару более чувствительна, температура вспышки 220—230° С. Состав соли (CaNnhCu.fNHsh.

Свинцовая соль диазоаминотетразола получается при взаимодействии 10%-ного раствора натриевой соли диазоаминотетразола с 10%-ным водным раствором ацетата свинца. По чувствительности к механическому воздействию свинцовая соль аналогична медной.

N - Nv
Нитротетразол || C — NO_2 получается в виде
N — N(
\H

солей.

Исходным продуктом для получения солей тяжелых металлов является натриевая соль нитротетразола, получаемая обработкой медной соли нитротетразола кипящим водным раствором едкого натрия [15]. По охлаждении раствора натриевая соль кристаллизуется в виде длинных призм и содержит четыре молекулы воды.

Медная соль нитротетразола получается при действии избытка азотистой кислоты на диазотетразол в присутствии солей меди [15]. Получающийся при реакции нитротетразол разлагает соли минеральных кислот с образованием соответствующих солей нитротетразола.

Медная соль нитротетразола — мелкие кристаллы светло- голубого цвета, кристаллизуются с четырьмя молекулами воды; температура вспышки ее 224° С (при 5-секундной задержке), инициирующей способностью не обладает.

Ртутная соль нитротетразола — кристаллическое вещество с температурой вспышки 268° С, которое представляет собой мощное ИВВ.

Серебряная соль нитротетразола — кристаллическое вещество; по чувствительности к удару аналогична азиду свинца. Минимальный заряд по тетрилу 0,004 г при давлении прессования 160 кгс/см^2. Соль перепрессовывается.

Алкильные производные нитротетразола, как, например, метили итротетразол

N ~ N 4
II /C — NO a>
N — N^
4 CH3

обладают меньшей инициирующей способностью, чем соли, но большей, чем гремучая ртуть. Предельный заряд метилнитротет- разола по тетрилу 0,1 г. Получается метилнитротетразол при взаимодействии натриевой соли нитротетразола с диметилсульфатом.

N - N 4
О к с и т е т р а з о л j| ^C— OH впервые был получен
N — N(

Форстером [8] и Палаццо [231. Форстер получил окситетразол при попытке выделить аналогичное формилхлоридоксиму соеди-

H ч
нение — азидоформилоксим / C = NOH
N s /

Опыт был поставлен следующим образом. К водному раствору азотистоводородной кислоты, охлажденному до —12° С, прибавляли раствор фульмината натрия, тоже охлажденный до —12° С. Вследствие экзотермичности реакции температура поднималась до 25—28° С; при этом выделялись очень тонкие игольчатые кристаллы, которые промывали небольшим количеством воды и кристаллизовали из кипящей воды. Были получены блестящие кристаллы, которые плавились при 145° С и затем разлагались со вспышкой. Анализ этих соединений показал, что они резко отличаются от производных формоксима и дают реакции, характерные для производного тетразола.

Палаццо показал, что при указанной реакции помимо N — N — N ч
окситетразола || ^ C — O H образуется другое вещество аиа-
N — N^
\H
логичного состава. Он его выделил и доказал, что это вещество является изомером окситетразола — изоокситетразолом с фу- разановым строением

O
/
N — N, 1 ! /C —
H .
N — N(
x H

По более поздним литературным данным, окситетразол плавится при 260° С с разложением. Плотность его 1,69 [18]. Растворим в воде, метиловом спирте, этаноле, эфире и ацетоне [9].

Серебряная соль окситетразола нерастворима в воде, нечувствительна к удару. При нагревании взрывается [9].

N —N^
Тетразилазид (азидотетразол) |[/C— N_3. Одним
N~N(
\н

из удобных способов его получения является действие нитрита натрия на гидразинотетразол в солянокислом растворе [19]

N — N\
II /C —$NHNH_2$ + $NaN0_2$+HCl —
N —N(
\H

N-N_4
— II /C — N_3 + NaCl + $2H_20$.
N —N(
\H

Тетразилазид легко растворяется в воде и ацетоне, хуже в бензоле и не растворяется в лигроине. Он очень чувствителен к механическому воздействию. При взаимодействии раствора тет- разилазида с азотносеребряной солью выпадает серебряная соль тетразилазида, не растворяющаяся на холоде в азотной кислоте. Серебряная соль при нагревании взрывается даже во влажном состоянии. При действии аммиака на бензольный раствор тетразилазида получается аммиачная соль в виде белого порошка, менее чувствительная к механическому воздействию, чем тетразилазид.

Хотя большинство производных тетразола получены были еще в конце прошлого столетия, только в патентах 1925—1935 гг. они были хорошо разрекламированы как инициирующие взрывчатые вещества для снаряжения капсюлей-летонаторов, капсюлей- воспламенителей и изготовления ряда воспламенительных составов [11].

По имеющимся сведениям, практическое применение нашел азотетразол свинца и медная соль хлортетразола.

М е д н а я с о л ь х л о р т е т р а з о л а впервые была описана Штолле в 1929 г., который получил это соединение исходя из 5-аминотетразола

II Nq—NH.^-11 yC—N=N— G1——> *N-N(* °
N-NC
\H \H

N —N4 ,, N—N
ii)cci c;c(к
N— *N(* ;N—N

\Cu/

Вещество кристаллическое голубого цвета, плотностью 2,04. Температура вспышки 305° С (при 5-секундной задержке). Вещество стойкое. Потеря в массе при хранении при 100° С за первые 48 **ч**— 2,67 г, за вторые 48 **ч** — 0,10 г. Минимальный заряд по тетрилу 0,10 г. Хорошо восприимчиво к наклону [6, 27].

Глава 6

ПЕРЕКИСИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди химических соединений, принадлежащих к группе перекисей, взрывчатыми свойствами обладают, главным образом, органические перекиси. Из неорганических перекисей только озон и перекись водорода являются взрывчатыми веществами, но их взрывчатые свойства очень мало изучены.

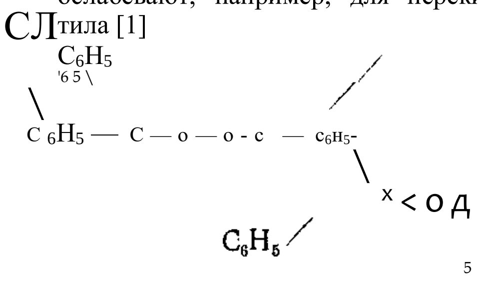
Перекиси органических соединений следует рассматривать как производные перекиси водорода, в которой один атом или оба атома водорода замещены одновалентной или двухвалентной группой (или ненасыщенным соединением за счет двойной связи).

Замещающими группами являются алкилы, кислотные остатки и др., причем, если в перекиси водорода один атом водорода замещен радикалом, то образуются гидроперекиси, если же оба атома замещены, то перекиси:

R—O—OH Гидроперекись R—O—O—R Перекись алкила

R—CO—O—OH Гидроперекись ацила R—CO—O—O—OC— R Перекись ацила

Перекиси и гидроперекиси алкилов. Первый член ряда — перекись метила — газообразное вещество с точкой кипения +13,5° С при давлении 740 мм рт. ст., плотностью 0,80—0,85. Гидроперекись метила — жидкость с точкой кипения 38—40° С (давление 65 мм, dl°—0,996). Перекись этила — жидкость с точкой кипения 65° С; й\г—0,827. Гидроперекись этила — жидкость (изучение физических свойств из-за большой чувствительности до сих пор не осуществлено.) Перекиси и гидроперекиси метила очень чувствительны к механическим воздействиям и обращение с ними требует соблюдения специальных мер техники безопасности. С увеличением относительной молекулярной массы перекисей и гидроперекисей алкилов их взрывчатые свойства, в том числе и чувствительность к механическим воздействиям, ослабевают, например, для перекиси трифенилметила [1]



Перекиси ацилов при нормальной температуре — жидкие или твердые вещества. Первый член ряда — перекись ацетила (пере-

O O
II II

кись формила не существует) CH_3—C—O—O—C—CH_3 с температурой плавления 26—27° С и температурой кипения 63° С при давлении 21 мм— взрывчатое, очень чувствительное к механическому воздействию вещество, при хранении неустойчивое.

Из числа гидроперекисей первый член ряда — гидроперекись O
II
формила H—C—O—OH — очень чувствительное, физиологически вредное, мало устойчивое соединение [4, 23]. Гидропере-
O

кись ацетила (т. к. 25712 мм, df – 1,226) H_3C—C—O—OH — взрывчатая, очень чувствительная жидкость. Взрывчатые свойства перекисей и гидроперекисей ацилов ослабевают по мере увеличения их относительной молекулярной массы.

Известны перекиси как производные альдегидов и кетонов, из них первые члены ряда, как правило, чувствительные взрывчатые вещества, некоторые из них обладают инициирующей способностью. При получении органических перекисей в качестве окислительных реагентов используют, главным образом, перекись водорода различных концентраций и кислород. При работе с концентрированной перекисью водорода необходимо соблюдать предосторожность.

Из числа органических перекисей в качестве инициирующих веществ наибольший интерес представляют перекись гексамети- лендиамина, перекись ацетона и перекись бензоила. Из них две первые заслуживают серьезного внимания.

6.1. ГЕКСАМЕТИЛЕНТРИПЕРОКСИДДИАМИН

Триперекись гексаметилендиамина впервые получена Легле- ром [16]. Он медленно сжигал эфир в потоке воздуха в присутствии платиновой пластинки. Процесс сопровождался фосфорическим свечением, заметным в темноте. Была получена бесцветная жидкость, обладающая характерным альдегидным запахом. При ее испарении выделилось кристаллическое вещество с температурой плавления около 51° С с разложением. Для этого вещества на основании дальнейших исследований Леглер установил формулу $C_2H_60_4$.

Впоследствии Неф высказал предположение, что полученное Леглером вещество аналогично тому соединению, которое получается при взаимодействии формальдегида с перекисью водорода, названное им диформальпероксигидратом

/ ^{0} ~ ^{0} \ H_2c( )CH_2 (6.1)
/OH HO/

Действуя на это вещество аммиаком, Леглер получил новое вещество состава $(CH_20)_6N_2$. Он указывает, что полученное им вещество [4] при

нагревании взрывается, плохо растворяется в воде, спирте, эфире; в разбавленных кислотах растворяется с разложением.

Байер и Виллигер [7], изучая методы получения перекисей альдегидов, указали, что вещество Леглера может быть легко приготовлено непосредственно из формальдегида и перекиси водорода следующим образом: 50 г сульфата аммония при нагревании растворяют в таком же количестве 30%-ной перекиси водорода, фильтруют и при 55° С добавляют 5 г 40%-ного формальдегида; выделяется белый осадок, который через полчаса пребывания на холоде фильтруют и промывают водой.

Для получения чистого продукта берется чистая перекись водорода, содержащая только следы серной кислоты.

Характеризуя полученный продукт, Байер и Виллигер указывают, что он плохо растворяется во всех растворителях, кристаллизуется из нагретой ледяной уксусной кислоты, бензола, хлороформа и уксусного эфира в виде ромбических табличек; при нагревании со слабой серной кислотой разлагается с образованием аммиака, перекиси водорода и муравьиного альдегида.

Анализ продукта дал состав $C_2H_{12}0_6N_2$. Определение относительной молекулярной массы в нитробензоле дало число 181,9 вместо теоретического 208. Полученному веществу Байер и Виллигер придали строение

/CHa —O — 0 - C H 2 ч
/ \ N---------------------------------- CH_2 — O — O —
CH_2--- N,-------------------------------- (6.2)
X /
\CH_2 —O —O —CH_2/

основываясь на том, что оно получается из вещества Леглера

/ ° \
CH/ /CH_2—диформальпероксида и аммиака по
/OH HO/

реакции $3C_2H_60_4 + 2NH_3 — C_6H_{12}0_6N_2 + 6H_20$, при этом шесть гидроксилов с водородом аммиака выделяются в виде воды.

Ввиду того что гексаметилентрипероксиддиамин (ГМТД) очень сильно взрывается при нагревании, ударе и трении, Байер и Виллигер рекомендуют при обращении с ним быть очень осторожными.

Новый способ получения перекиси гексаметилендиамина с хорошим выходом был разработан в 1912 г. Гирзевальдом [111. Он заключается в действии перекиси водорода на гексаметилен- тетрамин (уротропин). Гирзевальд впервые предложил ГМТД как инициирующее взрывчатое вещество для снаряжения капсюлей-детонаторов и указал, что в зависимости от того, действует ли перекись водорода на свободное основание в водном растворе или на соли его в концентрированном растворе, получаются различные продукты. Гексаметилентетрамин в концентрированном растворе перекиси водорода образует двойное соединение $C_6H_{12}N_4$-H_20_2 (как бы соль перекиси водорода); при наличии же солей гексаметилентетрамина в этих условиях образуется трипероксидгексаметилендиамин.

По данным Гирзевальда, для приготовления соли гексаметилентетрамина для этой реакции следует применить слабые органические кислоты и выгоднее всего брать лимонную кислоту. Он рекомендует способ получения гексаметилентрипероксиддиа- мина; по этому способу 28 г гексаметилентетрамина и 42 г лимонной кислоты растворяют в 140 г 30%-ной перекиси водорода. При нагревании раствора постепенно высаживаются кристаллы три- пероксиддиамина, которые промывают водой, спиртом и сушат. Выход получается 27,5 г (60% теоретического).

После Гирзевальда Леулье [17] изучал действие перекиси водорода на гексаметилентетрамин. В отличие от Гирзевальда он проводил опыты в присутствии сильных кислот. Он брал азотную кислоту и в результате получил продукт, по свойствам сходный с ГМТД, однако по анализу несколько другого состава, с меньшим содержанием азота.

Гирзевальд и Зигенс [111 повторили работу Леулье, при этом получили продукт, сходный по анализу с ГМТД (по их мнению, Леулье при анализе допустил ошибку в определении азота).

Гирзевальд и Зигенс, изучая реакцию гидразинсульфата с формальдегидом и перекисью водорода (они получили триметилен-

пероксиддиамин $CH_2 = N — N$^ ₇ch₂—0\ | ^CH₂ —O J, предложили для

ГМТД формулу

O — H_2C ч / CH_3 — o
|)N — CH_2 — O — O — CH_2 — N(I , (6.3)
o—u_2c/ ˣCH_2—o

которая, однако, менее принята чем формула (6.2), предложенная Байером и Виллигером.

Уточнению способов получения и исследованию физико-химических и взрывчатых свойств ГМТД посвящена работа Тейлора и Ринкенбаха [24]. При его получении они рекомендуют поддерживать температуру ниже 30° С, так как при ее повышении окисляется образовавшийся трипероксид. Они окончательно при- *тли* способ получения продукта; по этому способу 56 г гексаме- тилентетрамина (уротропина) растворяют в 160 г 30%-ной перекиси водорода и при охлаждении водой и перемешивании прибавляют 84 г лимонной кислоты (температура не выше 30° С). Когда вся лимонная кислота растворится и температура начнет спадать, оставляют при комнатной температуре на 6—14 ч, затем фильтруют, промывают несколько раз водой и спиртом. Неразбавленный фильтрат оставляют на несколько часов и тогда выпадает еще некоторое количество осадка; с ним поступают, как указано выше. Выход получается 56,7 (68,3%о теоретического). В дальнейшем фильтрат, даже через несколько дней, не выделяет твердого осадка

$$C_6H_{12}N_4 + 3H_20, \rightarrow C_6H_{12}N_20_6 + 2NH_3.$$

Гексаметилентрипероксиддиамин (ГМТД) представляет собой белые ромбические кристаллы плотностью 1,57 при 20° С, гравиметрическая плотность 0,66. Поданным Кестера [14], плотность ГМТД в зависимости от давления выражается следующими данными:

Давление, кгс/см²	100 200 800
Плотность, г/см³	1,05 1,15 1,30

Растворимость в 100 г растворителя при 22° С (по Тэйлору и Ри- кенбаху): в воде, сероуглероде и в абсолютном спирте 0,01%, эфире 0,017%, четыреххлористом углероде 0,013%, ледяной уксусной кислоте 0,14%, хлороформе 0,64%, ацетоне 0,33%.

Сильно корродирует металлы [10], особенно во влажном состоянии. При кипячении с водой подвергается гидролизу с образованием аммиака, муравьиного альдегида и муравьиной кислоты

$$C_6H_{12}N_20_6 + 3H_20\ 2NH_3 + 3HCOH + 3HCOOH.$$

Гидролиз происходит также при нормальной температуре при действии едкого калия и кислот как минеральных, так'и органических. Концентрированная серная кислота и бром вызывают взрыв ГМТД. Стойкость по отношению к нагреванию сравнительно небольшая (летуч).

Потеря в массе при нагревании до 60, 75 и 100° С (по Тэйлору и Ринкенбаху) в %:

Время, ч	60°	75°	100°
2	0,10	0,25	3,25
8	0,35	0,60	29,60
24	0,50	1,30	67,95
48	0,50	2,25	—

Несколько отличающиеся потери в массе приводят Фичеруль и Ковач [10] (табл. 6.1).

При хранении на открытом воздухе, в темноте и на свету (при испытании по методу песочной пробы) ГМТД не изменялся.

Образец, нагревавшийся при 60° С, не показал резких признаков разложения, при более высокой температуре появлялся за-

Температура, °С	Зависимость потери массы от температуры и времени, %								
50	Сутки	20	40	50	100	150	200	150	300
	%	2,0	3,0	4,5	19,5	52,0	73,0	76,5	79,0
70	Сутки	10	20	30	40	50	100	150	–
	%	30,5	71,0	75,0	76,5	78,25	79,0	–	–
90	Сутки	1	2	4	5	10	15	20	50
	%	34,5	55,9	74.5	75,2	78,0	78,75	80,75	82,0

пах метиламина. После нагревания в течение 24 ч при 100° С получена жидкость и игольчатые кристаллы, растворяющиеся вводе.

При хранении в герметизированных условиях с нормальной температурой ГМТД не изменялся в течение продолжительного времени. Образец, хранившийся под водой при 30° С в течение 4 недель, при испытании по методу песочной пробы после высушивания на воздухе не показал изменений взрывчатых свойств. ГМТД негигроскопичен, вызывает чихание.

По Мюрауру [19], молекулярная теплота образования ГМТД равна 86,7 ккал/моль, теплота взрывчатого разложения 787 ккал/моль; температура взрыва 2370° С; = 1097 л; F = = 9850 л кгс/кг; коволюм (а) 1,097 л/кг.

Уравнение взрывчатого разложения

$$C_6H_{12}N_2O_6 = 0,35CO_3 + 3,88CO + 0,03C_2H_2 + 0,55CH_4 +$$
$$+ 2,44H_2 + 1,42H_2O + 0,48NH_3 + 0,47N_3 + 0,58HCN +$$
$$+ 0,58C.$$

Температура вспышки около 200°С (при секундной задержке); при нагревании 20° С/мин температура вспышки по Гирзевальду— 139° С, по Мецу— 125—140° С [18]. Чувствительность к удару ГМТД несколько меньше, чем гремучей ртути; взрывается при ударе груза 2 кг с высоты падения 30 мм; легко восприимчив к лучу огня, при воспламенении бикфордовым шнуром детонирует. Скорость детонации при плотности 0,88 г/см^3 и диаметре 0,56 см равна 4511 м/с; при плотности 1,10 г/см^3 равна 5100 м/с.

Бризантность (фугасность) ГМТД определяли по методу песочной пробы (Тэйлор и Ринкенбах).

По бризантности ГМТД значительно превосходит гремучую ртуть и немного циануртриазид [24].

Инициирующая способность ГМТД характеризуется следующими данными.

1. По Тэйлору и Ринкенбаху (табл. 6.2):

Таблица 6.2

Вторичный заряд	ГМТД, г		ртуть, г
	с чашечкой	без чашечки	
Тротил	0.08	0,10	0,26
Пикриновая кислота	0,05	0,06	0,21
Тетрил	0,05	0,06	0,24
Пикрат аммония	0,30	0,30	0,8—0,9
Гуанидинпикрат	0,13	0,15	0,30
Тетранитроанилин	0,05	0,05	0,20
Гексанитродифениламин	0,05	0,05	–
Тринитрорезорцин	0,08	0,10	0,20

2. По Кестеру (с чашечкой при давлении 200 кгс/см^2):

Вторичный заряд — тетрил .... 0,03 г
То же тротил .... 0,06 г
ч> тетрил + 20% парафина .... 0,09 г
» ксилил .... 0,17 г

ГМТД не перепрессовывается подобно гремучей ртути; запрессованный при давлении 820 кгс/см^2 и даже до 3000 кгс/см^2 он не изменяет своей инициирующей способности [10, 22].

По данным Кестера крупнокристаллический ГМТД негоден для снаряжения капсюлей-детонаторов, так как при прессовании при 200 кгс/см^2, а особенно при 500 кгс/см^2, дает взрыв.

Известен ряд патентов по применению ГМТД. По немецкому патенту № 274522 (1912 г.) предлагается применять ГМТД для изготовления ударных составов и снаряжения капсюлей-детонаторов; по английскому патенту № 16405 (1917 г.) — для снаряжения капсюлей-детонаторов.

ГМТД применяется для производства взрывных заклепок.

6.2. ПЕРЕКИСЬ АЦЕТОНА

Перекись ацетона впервые была получена Вольфенштейном [25] в 1895 г. Он изучал действие перекиси водорода на кониин в ацетонном растворе, считая, что перекись водорода на ацетон не действует. Однако опыт показал, что такое предположение правильно, если брать слабый раствор перекиси водорода; с концентрированной перекисью водорода дело обстоит иначе.

Смесь ацетона с равным объемом 10%-ной перекиси водорода была оставлена при нормальной температуре. Через несколько дней выделилось небольшое количество кристаллов, которые были отфильтрованы, через несколько дней снова выделились кристаллы и снова были отфильтрованы и так повторялось в течение нескольких недель. Собранные кристаллы были исследованы.

Анализ показал, что полученное вещество отвечает составу $C_3H_6O_2$; отсюда Вольфенштейн вывел формулу строения

$(CH_3)_2C(I . ^{ч}0$

Относительная молекулярная масса продукта, определенная им криоскопическим методом по понижению температуры замерзания бензола, оказалась равной 206, что соответствует примеру $(C_3H_в0_2)_3$ = 222.

Этому соединению Вольфенштейн дал следующую формулу строения:

(CH/
II
C /\
O O
/ \ O O
/ \ $(CH_3)_2$ = C — O — O— C = $(CH_3)_2$
циклотриацетонпероксид

Для получения перекиси ацетона Вольфенштейн к 11,6 г ацетона при охлаждении прибавлял 13,6 г 50%-ной перекиси водорода; через 4 недели выпало 11,9 г перекиси ацетона с температурой плавления 97° С.

Вольфенштейн заметил, что при получении перекиси ацетона из чистого ацетона и дистиллированной перекиси водорода реакция не идет, и только после прибавления одной капли фосфорной кислоты тотчас же образуются кристаллы продукта. При первых опытах возникло предположение об участии в процессе образования перекиси ацетона следов уксусного альдегида, находящихся в ацетоне, но опыты дали отрицательный результат.

Позднее, в 1899 г., изучением перекиси ацетона занимались Байер и Виллигер [81. Они получили перекись ацетона с температурой плавления 132—133° С и определили относительную молекулярную массу образцов с температурой плавления 94 и 132— 133° С; в первом случае они нашли 219,9—222,8, что отвечает утроенной формуле перекиси ацетона $(C_3H_60_2)_3$ с относительной молекулярной массой 222; во втором случае 145,9—149,3, что отвечает удвоенной формуле $(C_3H_60_2)_2$ с относительной молеку

лярной массой 148. Димеру перекиси ацетона с температурой плавления 132—133° С Байер и Виллигер дают следующее строение:

/CH,
H3Cч / 0 - 0
/ ^ ч /
H3C 7 x 0 — 0 x
CH,

В 1933 г. Лекок [15] получал перекись ацетона при действии перекиси водорода на ацетон в присутствии нескольких капель серной кислоты. Образовавшийся осадок кристаллизовался из спирта. Лекок исследовал физико-химические свойства перекиси ацетона и подметил при этом ряд интересных явлений при определении относительной молекулярной массы и температуры плавления.

Относительную молекулярную массу определяли криоскопи- ческим методом в бензольном растворе. Для этого определенное количество перекиси ацетона помещали в бензол и отмечали время полного растворения. Затем охлаждали и замечали момент кристаллизации, после чего закристаллизовавшийся продукт плавили, нагревая рукой криоскопическую трубку, и снова повторяли операцию. В результате относительной для молекулярной массы перекиси ацетона были найдены величины от 221,2 до 73,4. Для утроенной молекулы перекиси ацетона относительная молекулярная масса равна 222. Определение относительной молекулярной массы эбулиоскопией -дало величину 74,9—76.

Лекок предполагает, что при определении относительной молекулярной массы происходит деполимеризация утроенной молекулы перекиси ацетона в зависимости от нагревания

H3C CH3
\/ C
/\ O
O
CH3 O \ / 3 C

HчC O
O CHч
CH3 O,
C— O O — C

CH.

причем повышение температуры должно способствовать диссоциации тройной молекулы перекиси ацетона.

HяC

Аналогичное явление наблюдалось Лекоком при определении температуры плавления. Перекись ацетона (кристаллизованная)

плавится при 97—98° С; если 2—3 мин держать ее в расплавленном состоянии и охладить, то температура плавления снижается до 90° С. Очевидно, и в данном случае происходит деполимеризация утроенной молекулы перекиси ацетона.

В 1947 г. Ашимов и Сочилин [5] изучали каталитическое влияние минеральных кислот на образование перекиси ацетона. Авторы нашли, что серная, соляная, фосфорная и азотная кислоты значительно ускоряют окисление ацетона перекисью водорода до перекиси ацетона. С увеличением количества кислоты в смеси выход перекиси ацетона увеличивается. В присутствии серной кислоты идет частичная деполимеризация и продуктом реакции является смесь моно-, ди- и тримерной формы. Наибольший выход перекиси ацетона наблюдается в присутствии соляной кислоты.

Если в смесь перекиси водорода с ацетоном вместо минеральной кислоты (серной или соляной) прибавить органические кислоты (уксусную и бензойную), то образование перекиси ацетона не происходит.

С в о й с т в а п е р е к и с и а ц е т о н а. Была исследована главным образом перекись ацетона состава $[(CH_3)_3\ COO]_3$; что касается димера $[(CH_3)_2\ COO]_2$, то данных о нем очень мало. Перекись ацетона (тример) кристаллизуется в виде длинных плоских призмочек.

Зависимость плотности от давления по Кестеру [14] выражается следующими данными:

Давление, кгс/см^2 . .	25	50	75	100	200	500	750	1000
Плотность, кг/см^3 . .	0,70	0,80	0,85	0,90	1,00	1,15	1,20	1,20

Перекись ацетона хорошо растворяется в обычных органических растворителях: бензоле, толуоле, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде, этиловом эфире, петролейном эфире, пиридине; в этиловом спирте растворяется при нагревании, ле(жо растворяется в ледяной уксусной и азотной кислотах, плохо — в метиловом спирте; не растворяется в водном растворе аммиака и воде.

При нагревании с разбавленной серной кислотой (на водяной бане) перекись ацетона, по Вольфенштейну, гидролизуется на ацетон и перекись водорода, т. е.

$$(C_3H_60_2)_3 + 3H_20\ 3C_3H_6O + 3H_2O.$$

Было показано [13], что при кипячении тримера перекиси ацетона в течение 1 ч с разбавленной серной кислотой он количественно переходит в ацетон и перекись водорода.

Температура вспышки перекиси ацетона 196—197° С по Кестеру 210—220° С по Фичерулью.

Серьезный недостаток перекиси ацетона — ее летучесть. Перекись ацетона улетучивается (без разложения) при нагревании и даже на воздухе. Вольфенштейн указывает, что при хранении перекиси ацетона в эксикаторе над серной кислотой потеря ее .в массе достигает 50%. В литературе имеется много данных, -подтверждающих сильную летучесть тримера перекиси ацетона :при комнатной температуре. Так, Фичеруль и Ковач [10] указывают, что при 14—18° С в открытом сосуде через 48 ч улетучилось 6,5%; при 50° С навеска 1,50 г полностью улетучилась за 2 ч.

К удару перекись ацетона несколько менее чувствительна чем азид свинца. По бризантности (песочная проба) перекись ацетона значительно более мощное вещество чем азид свинца и гремучая ртуть. Навеска 0,8 г

кристаллизованной перекиси ацетона, спрессованной при давлении 500 кгс/см^2, дала 50,5% раздробленного песка, некристаллизованной перекиси — 46,2%; в тех же условиях испытания азид свинца дал 29%, гремучая ртуть — 33%, гексаметилентрипероксиддиамин—42,5% раздробленного песка.

По данным Кёстера инициирующая способноть перекиси ацетона выражается следующими данными (прессование с чашечкой): для тетрила 0,09 г, тротила 0,18 г, тетрила (+17% парафина) 0,32 г.

Уравнение разложения перекиси ацетона по' Мюрауру следующее

$$(C_3H_60_2)_3\ 1,30C0_2 + 2,44CO + 2,61CH_4 + 0,63C_2H_e + + 0,23C_4H_4 + 0,47H_2 +$$

$$0,96H_20 + 0,47C.$$

По Мюрауру [19], теплота образования перекиси ацетона -21,7 ккал/моль, теплота взрывчатого разложения 1354 ккал/кг. Скорость детонации при плотности 0,92 г/см^3 равна 3750 м/с, при плотности 1,18 г/см^3 равна 5300 м/с.

Имеются указания, что трициклоацетопероксид не коррозирует медь, алюминий, латунь, цинк, олово, железо; слегка коррозирует свинец [10].

Скорость горения с торца цилиндрической таблетки диаметром 4 мм и высотой 6—7 мм, спрессованной под давлением 2000 кгс/см^2 до плотности 1,22, равна 0,95 см/с [1].

В 1925 г. был взят патент [12] на применение перекиси ацетона в качестве инициирующего взрывчатого вещества для снаряжения капсюлей-детонаторов, в 1944 г. опубликован Французский патент 893941 на применение перекиси ацетона в смесях.

6.3. ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА

Перекись бензоила была впервые получена Пехманом и Ва- нино [20] следующим способом. К 10%-ному водному раствору перекиси водорода при сильном охлаждении льдом и постоянном взбалтывании приливали раствор едкого натрия и хлористый бензоил (едкий натрий вводился для нейтрализации образующейся кислоты). Перекись бензоила выделялась в виде кристаллического осадка, запах хлористого бензоила исчезал. Отфильтрованную перекись бензоила перекристаллизовывали из кипящего спирта, к которому прибавлено было немного воды. Перекись бензоила кристаллизовалась в виде красивых бесцветных игл с температурой плавления 103,5—104° С плотностью 1,334. Выход был около 70% теоретического. Байер и Виллигер растворяли полученную перекись бензоила в хлороформе и осаждали ее метиловым спиртом.

Перекись бензоила практически не растворяется в воде и петролейном эфире, легко растворяется в бензоле и во многих органических растворителях. При действии едкого натрия постепенно дает натриевую соль бензойной кислоты.

Относительно стойкости перекиси бензоила литературных данных опубликовано мало. Известно, что она сильно разлагается при плавлении в капилляре.

Фармер [9] определил стойкость перекиси бензоила, измеряя скорость образования газообразных продуктов при ее разложении путем нагревания в вакууме. Для исследования была взята перекись бензоила с температурой

плавления 103,5—104° С массой 5 г. Продукт подвергали предварительной сушке 100 ч под вакуумом для удаления всех летучих веществ. Количество выделившихся газов приводится ниже:

а) при температуре 49° С, масса 1 г

время, ч	0	50	100	150	200	250	**>00**
газ, м л	0	0,37	0,93	1,37	2,53	3,55	4,6 3
при температуре і Ю° С, масса 1 г							
время, ч	0	5	10	15	24	–	–
газ, м л	0	0,60	1,35	2,40	7,45		–

Разложение идет с ускорением, показывая явление автокатализа; при температуре 100° С масса 5 г взрывалась через 30 мин.

Нестойкость перекиси бензоила подтверждалась другими наблюдениями Фармера над образцами, приготовленными в лаборатории Вульвического арсенала. Испытания проводили при нормальном давлении, результаты которых следующие:

а) 1 г перекиси при 100° С давал слабый взрыв через 30 мин;

б) 8 г перекиси в эксикаторе над серной кислотой в чашке при нормальной температуре давал слабый взрыв через 8 ч;

в) при растирании сухой перекиси в ступке наблюдался легкий взрыв.

При разложении перекиси бензоила выделяется углекислый газ (одна молекула на молекулу перекиси).

Теплота образования перекиси бензоила равна 442 ккал/кг или 107 ккал/моль [21]. По чувствительности к удару перекись бензоила напоминает нитроклетчатку.

В 1912 г. был взят патент [13] на применение перекиси бензоила для изготовления составов, применяемых главным образом

в электрических запалах. Автор патента рекомендует следующие составы:

1. Медноаммонийная серноватистая соль CuS_2O_3
Хлорноватокалиевая соль ....
Смесь двух первых солей ....
Перекись бензоила ....
Взрывается ....
2. Серноватистокислый свинец Хлорноватокалиевая соль
Перекись б е и з о и л а .... Взрывается

43%
57%
60%
40%
при 115° С
33%
33%
33%
при 112° С

Автор патента указывает, что перекись бензоила снижает температуру вспышки инициирующих составов. Так, для воспламенения смеси гремучей ртути и перекиси бензоила (60 : 40) электрозапалом требуется сила тока на 25% меньшая, чем для воспламенения одной гремучей ртути.

6.4. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Известен ряд характерных качественных реакций на перекиси [1].

В ы д е л е н и е й о д а и з й о д и д о в щ е л о ч н ы х м е т а л л о в . К ацетоновому раствору перекиси добавляют несколько капель водного 40%-ного раствора йодистого натрия. Появляется желтое окрашивание. Эта реакция характерна для всех типов перекисей.

Д е й с т в и е л е й к о п р о и з в о д н о г о ф е н о л - ф т а л е и н а с р е г е н е р а ц и е й о к р а ш е н н о й ф о р м ы . Смесь 1 г фенолфталеина, 5 г цинковой пыли, 10 г едкого натрия и 20 мл воды нагревают с обратным холодильником в течение 2 ч до обесцвечивания. Фильтруют по охлаждении и к фильтрату добавляют 500 мл воды. Реактив сохраняют в темноте в присутствии цинка. Прибавляют несколько капель перекиси к 1 мл (примерно) этого реактива и в присутствии 0,01 нейтрального раствора сернокислой меди получают розовое окрашивание.

Д е й с т в и е с у л ь ф а т а т и т а н а в с е р н о к и с л о й с р е д е . В пластиновом тигле нагревают до получения прозрачного раствора смесь 1 г ТЮ $_2$ и 20 г $KHSO_4$. По охлаждении реакционную массу растворяют в 250 мл 62% -ной серной кислоты. Фильтруют через тигель Гуча. Этот раствор реагирует с эфирным раствором перекиси, давая желтую окраску. Рекомендуется сопоставлять со слепым опытом.

О п р е д е л е н и е а к т и в н о г о к и с л о р о д а . Для идентификации органических перекисей наряду с элементарным анализом рекомендуется определять активный кислород. Чаще всего его определяют титрованием серноватистокислым натрием йода, вытесненного перекисью из кислого раствора йодистого калия. 1 мл 0,1N раствора тиосульфата соответствует 0,8 мг активного кислорода. Ниже приводятся методы определения активного кислорода.

1. Метод Гелисеева и Германа [3]. Растворяют 0,2 г перекиси в 10 мл чистого ацетона, к раствору прибавляют 3 мл концентрированного водного раствора йодистого калия, разбавляют небольшим количеством воды и тут же титруют выделившийся йод. Этот метод употребляется для анализа различных замещенных перекисей бензоила.

2. Метод Петерса и Смита [21]. В колбу Эрлеймейера емкостью 250 мл, снабженную отводной трубкой, помещают 40 мл изопропилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты и перекись.

Колбу соединяют с обратным холодильником, в течение 3 мин пропускают двуокись углерода и затем нагревают до кипения. Через форштосс холодильника добавляют 10 мл изопропилового спирта, насыщенного йодистым натрием. Нагревают с обратным холодильником 15 мин, охлаждают в потоке двуокиси углерода до комнатной температуры и титруют 0,1N раствором тиосульфата.

Этот метод пригоден для анализа перекисей ацилов.

3. Метод Карножицкого [4]. Карножицкий приводит еще один метод, принятый для анализа перекисей алкилов. Навеску перекиси растворяют в ледяной уксусной кислоте и перемешивают этот раствор в инертной атмосфере с равным объемом 56% -ной йодистоводородной кислоты. Нагревают в течение 45 мин до 60° С. По охлаждении и разбавлении Дистиллированной водой выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом.

Пехман и Ванино [20], а позднее Бернард и Херград [4] предложили активный кислород отщеплять раствором хлористого олова.

Г Л А В А 7

АЦЕТИЛЕНИДЫ

Ацетилениды металлов (серебра) впервые были изучены русским химиком Мясниковым в лаборатории А. М. Бутлерова в Казани.

Мясников [3] проводил опыты с бромвинилом CH_2CHBr. Он нашел, что при пропускании технического бромвинила в охлажденный аммиачный раствор азотнокислого серебра выделяется желтый порошок, который скоро становится серым, и в жидкости образуется маслянистый слой бромвинила. Если этот бромвинил испарить и пары его снова пропустить в аммиачный раствор азотнокислого серебра, то упомянутый порошок не образуется. С другой стороны, если пары бромвинила сначала пропускать через нагретый спиртовой раствор едкого калия и затем уже через раствор азотнокислого серебра, то указанное порошкообразное вещество вновь получается и в то же время в щелочном растворе выделяется бромистый калий.

Если операцию с бромвинилом повторять несколько раз, пропуская его через нагретый спиртовой раствор едкого калия, а затем в аммиачный раствор азотносеребряной соли, то бромвинил совершенно исчезает, и порошкообразное вещество можно получить в значительном количестве. То же дает и хлорвинил.

Мясников нашел, что полученное порошкообразное вещество в сухом состоянии взрывается при нагревании, ударе и трении, а также при действии хлора или газообразного хлористого водорода. При действии соляной кислоты вещество выделяет газ, который обладает способностью с раствором азотнокислого серебра вновь давать прежнее взрывчатое соединение. Мясников произвел анализ газа и нашел, что это ацетилен.

Анализ взрывчатого серебряного производного после разложения соляной кислотой (по количеству полученного хлористого серебра) показал содержание в нем серебра от 87,22 до 89,05%. Предполагая, что в этом веществе кислорода нет, Мясников предложил для него формулу $C_2H_2Ag_2$, где содержание серебра равно 89,25%. Он, между прочим, отметил, что взаимодействие ацетилена с аммиачным раствором азотносеребряной соли является характерной реакцией на ацетилен.

Проведенное Мясниковым исследование дало в распоряжение химии взрывчатых веществ новую группу интересных соединений.

Вместе с тем исследование Мясникова помогло разобраться в опытах, проведенных несколько раньше Квэ, Фогелем и Рейшауэром. Квэ [26] подвергал действию искровым разрядом спирт в жидком виде. Кроме того, он разлагал спирт, пропуская его через сильно нагретую фарфоровую трубку. В том и другом случаях при пропускании продуктов разложения спирта в аммиачный раствор полухлористой меди и аммиачный раствор хлористого серебра выпадал осадок, который в сухом виде взрывался при нагревании свыше 100° С или при ударе молотком.

Фогель и Рейшауэр [35] при пропускании светильного газа в нейтральный раствор азотнокислого серебра подметили, что раствор мутнеет и выделяется какое-то вещество в виде призматических кристаллов; если его высушить, то при нагревании или ударе молотком оно сильно взрывается.

После исследования Мясникова и появившегося в то время сообщения Бертло [8] о наличии ацетилена в светильном газе и об образовании ацетилена при неполном горении стало ясно, что взрывчатые вещества, полученные Квэ, Рейшауэром и Фогелем, являются металлическими производными ацетилена.

Металлические производные ацетилена бывают двух различных типов. К первому типу относятся ацетилениды, сохраняющие в молекуле тройную связь и образующиеся путем замещения одного или двух водородных атомов ацетилена металлами; ко второму типу относятся продукты присоединения к ацетилену металлических производных (солей металлов); имеются также продукты присоединения металлов к ацетилену с невыясненной структурой.

Металлы первых двух групп периодической системы и некоторые другие металлы низкой валентности способны давать ацетилениды. Попыток получения и изучения всех возможных аце- тиленидов [23, 5] не было; изучены только те, которые могут быть применены для целей качественного и количественного определения ацетилена, как промежуточные соединения при синтезе замещенных ацетиленов и как отдельные взрывчатые вещества.

Ниже рассмотрены свойства и способы получения ацетилени- дов натрия, меди, ртути и серебра.

7.1. АЦЕТИЛЕНИДЫ НАТРИЯ

Ацетиленид натрия представляет собою хрупкое кристаллическое вещество белого или желтоватого цвета. Он медленно расплывается на влажном воздухе, но в сухом воздухе при комнатной температуре устойчив. Двузамещенный ацетиленид натрия по внешнему виду похож на моноацетиленид. Эти вещества можно хранить в герметически закрытых банках в атмосфере сухого воздуха или азота в течение долгого времени без заметных изменений.

Неоднократно наблюдалось, что при нагревании ацетиленида натрия приблизительно до 150° С при атмосферном давлении наступает бурное разложение; при этом выделяющиеся газы воспламеняются на воздухе (ввиду образования пирофорного углерода).

Ацетиленид натрия находит применение для синтезов многих органических соединений [23, 5, 4]. Его можно приготовить при нагревании натрия в потоке газообразного ацетилена [21] или в результате взаимодействия ацетилена с натрием [21, 191 или амидом натрия [24] в жидком аммиаке

1. $2Na + 3CH = CH$^^3->$2NaC = CH + CH_2 = CH_2$ 2. $2NaNH_2 + CH =$

CH жидк' N"3-> $NaC = CNa + 2NH_3$

$NaC = CNa + CH = CH$ жидк' N"3-> $2HC = CNa$.

Матиньон, изучавший взаимодействия натрия с ацетиленом, установил:

а) при нагревании в интервале от 100 до 190° С натрий с ацетиленом образует моноацетиленид натрия

$$2C_8H_2 + 2Na\ 2C_aHNa + H_2;$$

б) при нагревании выше 210° С оба атома водорода ацетилена замещаются натрием с образованием динатрийацетиленида

$$C_2H_2 + 2Na\ C_2Na_2 + H_2;$$

в) начиная с 210—220° С ацетиленид натрия распадается на ацетилен и динатрийацетиленид

$$2C_3HNa\ C_2Na_2 + C_2H_2;$$

г) в этих же температурных условиях натрий взаимодействует с ацетиленидом натрия с образованием динатрийацетиленида

$$2C_8HNa + 2Na\ 2C_2Na_2 + H_2.$$

Матиньон указал [20], что при взаимодействии натрия с ацетиленом при надлежащей температуре необходимо постепенно обновлять поверхность расплавленного натрия, соприкасающегося с ацетиленом, так как на ней отлагается уголь. Он определил молекулярную теплоту образования ацетиленида натрия и динатрийацетиленида из элементов и нашел, что оба указанные соединения образуются с поглощением тепла

$$2C_{алмаз} + H + Na_{TBeps} — C_2Ша_{тверд} — 29,2\ кал;$$

$$2C_{алма}з + 2№_{тверд}\text{->}\ C_2Na_{2TBeps}\ 8,8\ кал.$$

Ацетилениды натрия не чувствительны к удару и трению, в смесях с окислителями образуют взрывчатые вещества, очень чувствительные к механическому воздействию.

7.2. АЦЕТИЛЕНИДЫ МЕДИ

Красный взрывчатый осадок ацетиленида меди впервые был описан Бётгером [10] за несколько лет до того, как была выяснена его природа. Было сделано много попыток выяснить структуру ацетиленида меди. Так, Блохман [9], пропуская чистый ацетилен в аммиачный раствор полухлористой меди, получил красно- бурый осадок. После тщательной промывки и высушивания продукт подвергся анализу; было найдено 74,44— 75,08% Си; 14,13—14,34% С и 1,04—1,10% Н.

На основании полученных результатов Блохман дает ацети- лениду меди формулу $C_2H_2Cu_20$ (по теории С = 14,21%; Си = = 75,15%; Н = 1,18%). Ацетиленид меди, по Блохману, образуется по уравнению

$$Cu_2C1_2\text{-}2NH_3 + H_20 + C_2H_2\ C_2H_2Cu_20 + 2NH_4C1.$$

Интересная работа по изучению металлопроизводных ацетилена была проведена Кайзером [17], изучавшим ацетилениды меди, полученные при пропускании ацетилена в аммиачный раствор хлористой меди. Для определения процентного содержания меди ацетиленистую медь растворяли в азотной или соляной кислоте и осаждали окись меди едким натрием.

Было замечено, что при растворении образцов ацетиленида меди в кислоте всегда остается немного черных хлопьев угля. Попытки получить ацетилениды меди, не содержащие угля, оказались бесплодными. Наиболее чистый образец ацетиленида меди получали при действии ацетилена на взмученный в воде гидрат закиси меди; тогда было найдено 83,36—83,96% Си.

По формуле Бертло $(C_2Си_2H)_20$ требуется 79,3% меди, по формуле Блохмана $C_2H_2Cu_20$ требуется 75,1% меди, по формуле Ребуля $C_2Си_2$ требуется 84,08% меди. Полученный Кайзером образец ацетиленида меди отвечает формуле $C_2Си_2$. Несколько меньшее содержание меди можно объяснить большой трудностью получения продукта в чистом виде без примесей. Например, присутствие окиси меди в небольшом количестве достаточно для объяснения указанной разницы в процентном содержании меди.

Для определения содержания водорода в ацетилениде меди ее навеску помещали в стеклянную трубку, запаянную с одного конца. В открытом конце находилась длинная пробка из стеклянной ваты, этот конец был соединен с ртутным насосом. Получив полный вакуум, вещество слегка подогревали; 'происходила вспышка после чего трубка была осторожно эвакуирована. Водород и вода не найдены. Трубку, содержащую продукты разложения, взвешивали; масса осталась неизменной. Это позволило сделать вывод, что ацетиленид меди имеет состав $C_2Си_2$.

Шайбер [28] утверждает, что ацетиленид меди существует в безводной форме $C_2Си_2$ и в форме моногидрата $C_2Cu_2H_20$, причем вода связана прочно, подобно конституционной воде в солях.
Наиболее вероятной он считает формулу CH = CCиOH, при этом наличие группы —C = C— доказывается тем, что при действии сернистого аммония или сернистых щелочей на медное производное ацетилена уже на холоде выделяется ацетилен.

Работы по исследованию ацетиленидов меди проводятся до настоящего времени, главным образом, для выяснения условий использования меди и ее сплавов в таких процессах, как сварка или резка, где применяется ацетилен.

Так, Брамельд, Кларк и др. [11] изучали условия получения и свойства ацетиленидов меди, приготовленных из различных солей меди (одновалентной и двухвалентной). Все ацетилениды оказались очень чувствительными к механическому воздействию и обладали температурой вспышки от 98 до 250° С и выше. Для изучения условий образования ацетиленидов на поверхности меди и ее сплавов авторы разработали способы обнаружения незначительных количеств ацетиленидов. В качестве пробы рекомендуется вносить в испытываемое вещество накаленную до темно-красного цвета нихромовую проволоку. При наличии ацетиленидов должны произойти яркие вспышки в виде взрывов. Если ацетилениды образовались в виде тонких пленок на металлической поверхности, то рекомендуется соскоблить поверхностный слой на стеклянную пластинку и затем приложить к ней накаленную проволоку.

Изучая условия и возможности образования взрывчатых ацетиленидов на поверхности меди и ее сплавов, авторы пришли к выводу, что во всех случаях, когда медь или сплав с большим содержанием меди попадает в среду аммиака, водяного пара и ацетилена или известкового шлама, водяного пара и ацетилена, возможно образование взрывчатого ацетиленида; этому в значительной степени способствует присутствие воздуха или же воздуха с углекислым газом, присутствие же азота препятствует образованию ацетиленида меди.

Качественное определение ацетиленидов меди обычно проводят путем обработки исследуемого вещества 10—15%-ным раствором соляной кислоты. Выделение при этом ацетилена является доказательством присутствия в испытываемом образце ацетиленидов меди.

Н. Н. Поляков [6] показал, что ацетилениды одновалентной и двухвалентной меди разлагаются раствором цианистого калия с выделением эквивалентного количества газообразного ацетилена по уравнениям:

а) для ацетиленида одновалентной меди

$$\text{Си}_2C_2 + 6KCN + 2H_20\ [\text{Си}_2(CN)_e\ ] + 2KOH + C_3H_2;$$

б) для ацетиленида двухвалентной меди

$$2CuC_2 + 8KCN + 4H_20 \text{ -»-}$$

$$K_4\ [Cu_2(CN)_6\ ] + 4KOH + 2C_{\text{г}}H_a + (CN)_2.$$

Н. Н. Поляков предложил способ количественного определения ацетиленидов меди, основанный на разложении их раствором цианистого калия и связывании выделяющегося ацетилена раствором соли одновалентной меди в виде чистого ацетиленида, в котором затем медь определяется йодометрическим способом.

И. М. Долгопольский и др. [1] для анализов ацетиленидов меди применяли йодометрический метод с предварительной обработкой пробы соляной кислотой. Для определения меди в закисной форме авторы рекомендуют метод титрования бихроматом калия.

7.3. АЦЕТИЛЕНИДЫ СЕРЕБРА

Нерастворимый осадок ацетиленида серебра, обладающий взрывчатыми свойствами, был впервые получен Мясниковым, Квэ и Бетгером [3, 26, 10]. Бертло отметил [8], что цвет осадка меняется от желтого до чисто белого в зависимости от условий образования. Блохман [9] приготовил ацетиленид серебра, пропуская чистый ацетилен в аммиачный раствор серебряных солей. Ацетилениду серебра он приписывает формулу C_2Ag_2.

Кайзер [17] изучал ацетилениды серебра, полученные при пропускании ацетилена в аммиачный раствор азотнокислого серебра.

Для анализа серебряного производного продукта Кайзер выпаривал серебряную навеску в фарфоровом тигле с разбавленной соляной кислотой досуха; это повторял до тех пор, пока масса остатка не оставалась постоянной. Были получены следующие результаты: образец А дал 89,33—89,44%, образец Б — 89,31% и образец В — 89,62% серебра. Образцы А и Б высушивали в вакууме при нормальной температуре, а образец В — при 100° С. В среднем серебряный продукт содержал 89,4% серебра.

Результат, полученный Кайзером для процентного содержания серебра, отвечает формуле $C_2H_2Ag_2$ (89,25%), предложенной Мясниковым, или формуле C_2Ag_2 (89,99%), предложенной Блох- маном. Чтобы определить

содержание водорода в исследуемом веществе, его навеску (0,2224 г) помещали в стеклянную трубку, запаянную с одного конца; открытый конец имел длинную пробку из стклянной ваты и был соединен с ртутным насосом. Получив полный вакуум, вещество слегка подогревали; происходила вспышка с ярким светом, после чего трубка была осторожно эвакуирована. В результате был получен 1 мл газа, который почти полностью поглощался едким калием; следовательно, это была углекислота. Если бы вещество содержало водород, то при опыте (принимая состав продукта $C_2H_2Ag_2$) взятая навеска должна была дать 22,4 мл газа.

Трубку, содержащую продукты разложения, взвешивали; масса осталась неизменной. Черный остаток состоял из угля и мелкоизмельченного серебра. Таким образом, опыты показали, что полученное ацетиленистое серебро имеет состав C_2Ag_2.

При пропускании ацетилена в концентрированный водный раствор азотнокислого серебра образуется белый осадок, более взрывчатый, чем получаемый из аммиачного раствора; состав его C_2Ag_2-$AgN0_3$; по анализу серебра в нем 76,06% вместо 79,09% теоретического.

Вследствие существующих в литературе противоречий относительно состава соединений ацетилена с серебром, Шавастелон [13] изучал взаимодействие ацетилена с азотнокислым серебром в водном, спиртовом и аммиачном растворах и в результате сделал вывод, что в зависимости от природы растворителя ацетилен образует с азотнокислым серебром соединения $C_2Ag_2AgN0_3$ и C_2Ag_2.

Арт [7] вносит поправку и дополнение в выводы Шавастелона. Он указал, что в опытах Шавастелона при взаимодействии *ацетилена* с азотнокислым серебром получается белый осадок. Между тем, имеются указания, что при пропускании ацетилена в аммиачный раствор азотнокислого серебра сначала образуется желтый осадок, который вскоре переходит в белый и остается белым, если ацетилен взят в избытке. Затем, если соединение C_2Ag_2-$AgN0_3$ смочить аммиаком, то оно становится интенсивно желтым; но эта окраска скоро исчезает и соединение снова принимает прежний, более или менее чистый белый цвет.

Наиболее интересно указание Арта, что при насыщении ацетиленом достаточно разбавленного нейтрального водного раствора азотнокислого серебра также образуется желтый осадок, который в дальнейшем становится белым, вернее серым.

По Арту, в разбавленных растворах образуется, вероятно, смесь C_2Ag_2-$AgN0_3$ и C_2Ag_2, причем количество последнего увеличивается с разбавлением. Можно предполагать, что при действии ацетилена на нейтральный водный раствор азотнокислого серебра сначала получается C_2Ag_3-$AgN0_3$, в дальнейшем превращающееся в Ag_2C_2, переходя через промежуточное желтое соединение еще неизвестного состава, также образующееся в присутствии аммиака.

В 1949 г. для получения Ag_2C_2 был предложен способ быстрого пропускания тока ацетилена через водный децинормальный раствор перхлората серебра, содержащего 10% раствор аммиака [34]. Замену нитрата серебра перхлоратом серебра нельзя считать целесообразной.

Впервые взрывчатые свойства ацетиленида серебра были систематически исследованы Штетбахером [30]. Исследованию подвергались образцы различного происхождения, а именно:

а) ацетиленистое серебро, полученное из аммиачного раствора азотнокислого серебра пропусканием тока ацетилена;

б) то же, полученное из нейтрального водного раствора азотнокислого серебра;

в) то же, полученное из раствора азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой.

В своих опытах Штетбахер прежде всего обратил внимание на очистку ацетилена, применяемого для реакции. Ацетилен приготовляли разложением карбида кальция, находящегося в полулитровой круглодонной колбе, водой, приливаемой из капельной воронки. Для промывки ацетилен проходил через четыре двугорлые Вульфовы склянки. Первая содержала разбавленную серную кислоту для поглощения аммиака и других оснований, а также для охлаждения газа; во второй склянке находился раствор пер- манганата с серной кислотой, в третьей — крепкий раствор одного перманганата, где происходило окисление сернистого и фосфористого водорода; наконец, в четвертой склянке происходила промывка ацетилена чистой водой.

Ацетиленид серебра из аммиачного раствора по своему действию значительно уступает продукту, полученному из нейтрального раствора или слабо подкисленному азотной кислотой.

Чувствительность к удару и трению, по Штетбахеру, больше, чем гремучей ртути. К лучу огня продукт очень чувствителен. Температура вспышки (в зависимости от скорости нагревания) от 120 до 140° С.

Ацетилениды серебра из нейтрального раствора и из раствора, слабо подкисленного азотной кислотой, по-видимому, идентичны по составу; по взрывчатым свойствам вполне сходные. Они менее чувствительны к удару, чем ацетиленистое серебро, полученное из аммиачного раствора, и температура вспышки у них на 20—30° С выше, чем у него.

Бризантное действие этих образцов ацетиленистого серебра очень значительно. Действие взрывов на 1,75 мм железной пластинке аналогично действию гремучей ртути и азида свинца.

Инициирующее действие определялось по отношению к тетрилу. Навески тетрила 0,7—0,8 г запрессовывали в гильзу, поверх запрессовывали в чашечке ацетиленид серебра и определяли предельный заряд ацетиленида (в г), при котором происходила детонация тетрила (табл. 7.1).

В результате Штетбахер приходит к выводу, что ацетиленид серебра, полученный из нейтрального раствора и из раствора,

Таблица 7.1

Ацетиленистое серебро		Азид серебра, г	Гремучая ртуть, г
из нейтрального раствора, г	из азотнокислого раствора, г		
0,10 — детонация 0,08 — детонация 0,07 — предельный заряд 0,06 — отказ	0,09 — детонация 0,08 — детонация 0,07 — предельный заряд 0,06 — отказ	0.02 — предельный заряд	0,29 — предельный заряд

подкисленного азотной кислотой, — настоящее инициирующее взрывчатое вещество, которое, хотя не может конкурировать с азидами, но по своему действию превосходит гремучую ртуть.

После Штетбахера взрывчатые свойства различных сортов ацетиленида серебра исследовали Тэйлор и Ринкенбах с одной стороны, Таман и Крегер [32] с другой. Тэйлор и Ринкенбах [33] определяли чувствительность ацетиленида серебра к трению, удару и температуре его вспышки.

Чувствительность к удару определяли на аппарате — уменьшенной модели прибора Холла, Снеллинга и Хоуэлла; массу груза брали 500 г.

Находили предельную высоту, при которой из пяти и больше проб не происходило взрыва. Искомая высота была меньше (около 1 см) той наименьшей высоты, при которой происходили взрывы. В случае отказа брали новую порцию ВВ.

Чувствительность к трению определяли на малом приборе — маятнике системы Холла и Хоуэлла. Массу башмака брали 72 г, длину стержня 50 см массой 310 г. В зависимости от условий высота падения была 12,5; 25; 33; 37,5 и 50 см. Добавочный груз к башмаку брали до 4,75 кг.

Определение температуры вспышки. Прибор состоял из железной чашки (10 и 3,8 см глубиной), наполненной сплавом Вуда. При опытах сплав нагревали грелкой до определенной температуры, указываемой термометром, погруженным в сплав, и на поверхность расплавленного металла бросали навеску испытываемого ВВ от 0,005 до 0,05 г (в зависимости от силы взрыва). Определяли температуру и время, по истечении которого происходил взрыв. За температуру вспышки принимали температуру, при которой взрыв происходил в течение 1 с.

Все вещества, взятые для опытов, тщательно очищали и хранили в эксикаторе над серной кислотой в течение нескольких недель. Для опытов брали небольшие количества. Испытываемые ВВ очень мало гигроскопичны, поэтому кратковременное пребывание на открытом воздухе не должно было сказаться на результатах. Температура во время опытов колебалась от 22 до 28° С.

Опыты проводили со следующими образцами ацетиленида серебра.

Образец А — коллоидные агрегаты в виде очень компактных комков. Коллоидные агрегаты получались при пропускании в нейтральный раствор азотнокислого серебра.

Образец Б — такой же, как образец А. Образец Б получен пропусканием ацетилена в раствор 5 г азотнокислого серебра в 200 мл воды и 5,3 мл концентрированного раствора аммиака.

Образец В — такой же, как образец А. Образец В получен пропусканием ацетилена в раствор 5 г азотнокислого серебра в 200 мл воды и 20 мл концентрированного раствора аммиака.

Образец Г — мягкие комочки из коллоидных агрегатов, полученные пропусканием ацетилена в раствор 5 г азотнокислого серебра и 5 мл крепкой азотной кислоты.

Образец Д — такой же, как образец Г. Образец Д получен пропусканием ацетилена в раствор 5 г азотнокислого серебра и 25 мл крепкой азотной кислоты.

Результаты опытов приведены в табл. 7.2.

Таблица 7 Л

1 Ацетилениды серебра и гремучая ртуть	Трение			Чувствительность к удару при падении груза 500 г с высоты, см	ература вспышки, °С
	высота падения башмака, см	добавочный груз, кг	число качаний до взрыва		
А	33,0	1,0	12	43,0	225
Б	33,0	0,0	4	15,0	177
В	12,5	0,0	2	6,6	171
Г	50,0	0,2	8	79,0	200
д	50,0	2,0	16	64,0	200
Гремучая ртуть	25,0	0,0	3—10	24,0	–

Наиболее чувствительны к удару и трению образцы ацетиленида серебра, полученного из аммиачных растворов (Б и В), наименее чувствительны — из растворов азотнокислого серебра, подкисленных азотной кислотой.

Необходимо отметить, что данные Тэйлора и Ринкенбаха для температуры вспышки различных образцов ацетиленида серебра представляют только относительный интерес, так как их способ определения температуры вспышки дает преувеличенные значения. Например, одновременно с испытанием ацетиленида серебра Тэйлор и Ринкенбах исследовали гремучую ртуть и азид свинца и получили для гремучей ртути температуру вспышки 260° С и для азида свинца 383° С.

В своих исследованиях температуры вспышки различных взрывчатых веществ Таман и Крёгер [32] изучали и ацетилениды серебра составов Ag_2C_2 и Ag_2C_2-$AgN0_3$. Первое соединение было получено пропусканием ацетилена в аммиачный раствор азотнокислого серебра, второе — из раствора этой же серебряной соли в слабой азотной кислоте.

С ацетиленистым серебром Ag_2C_2-$AgN0_3$ были проведены опыты, начиная с навески 0,2 мг, но при нагревании со скоростью 25° С/мин вспышки не получалось. Взрыв получился при навеске 0,6—1,0 мг при нагревании со скоростью 21,5° С/мин при 209° С. При постепенном увеличении навески температура вспышки несколько снижалась (а также скорость, с которой происходило нагревание до вспышки); при навеске 1,7 мг температура вспышки была 207° С (скорость 14° С/мин); при 3,5 мг — 203° С (скорость 9,5° С/мин); при 4,2 мг — 202° С (скорость 7,5° С/мин).

Что касается ацетиленида серебра Ag_2C_2, то вспышка при опытах начиналась при навеске 0,4 мг при 148° С (скорость 19° С/мин), при 0,8—1,2 мг температура вспышки была 145° С (скорость 12,5° С/мин) и при навеске 3,0—3,6 мг получалась вспышка при 143° С (скорость 5° С/мин).

К сожалению, Таман и Крегер не определяли температуры вспышки образцов ацетиленида серебра другим способом — определением температур, при которых взрыв происходит по истечении короткого времени.

Затем Таман и Крегер провели интересные исследования над чувствительностью к удару ацетиленида серебра в жидкой среде (ртути). Пастилку спрессованного вещества помещали в ударный прибор,

наполненный ртутью, под пришлифованный пуансон. Она удерживалась в центральном положении при помощи железной проволочки. При навеске 0,01—0,03 г с падающим грузом 10 кг взрыва не было при высоте падения до 130 см, тогда как при непосредственном ударе ацетиленистое серебро взрывалось при ударе того же груза с высоты падения 12 см.

Для демонстрации на лекциях разных механических эффектов при взрывах ацетиленидов серебра, полученных из азотнокислого раствора и из аммиачного раствора азотнокислого серебра, Эггерт и Шиманк [15] предложили следующие опыты. Около 0,03 г каждого образца ацетиленида серебра кладут на влажную пластинку формовочной глины и для сравнения берут 0,03 г азида серебра. При прикосновении нагретой стеклянной палочки азид серебра дает при детонации большое углубление, ацетиленистое серебро из азотнокислого раствора —• слабое, но заметное, ацетиленид же серебра из аммиачного раствора углубления не дает вовсе. Затем один из образцов ацетиленида серебра кладут в небольшую стеклянную трубку с оттянутым концом и боковым капиллярным отростком для создания вакуума. На дне трубки имеется впаянная платиновая проволочка, соединенная с источником тока. Трубку запаивают, выкачивают воздух, отпаивают боковой капилляр и, пропуская ток, взрывают ацетиленистое серебро. Если образец из азотнокислого раствора, то при взрыве раздается громкий звук и стеклянная трубка дробится, если же образец ацетиленистого серебра из аммиачного раствора, то раздается легкий треск, появляется слабо-красное пламя и трубка внутри покрывается налетом серебра и угля. Разные механические эффекты, по Эггерту и Шиманку, зависят от состава образцов ацетиленидов серебра. В первом случае при взрыве образуются газообразные продукты из примесей, находящихся в ацетиленистом серебре, и они принимают участие в механическом действии во время взрыва; во втором же случае при распаде ацетиленистого серебра на серебро и углерод нагревается окружающий воздух и только этим определяется механический эффект.

Очень подробно и обстоятельно исследовал ацетиленид серебра в 1938 г. Штадлер [29]. Он показал, что для образования того или другого вида ацетиленида серебра, кроме способа получения (осаждение в аммиачном, нейтральном и азотнокислом растворах), значение имеет также дальнейшая обработка полученного продукта. Благодаря соответствующей обработке, из одного вида ацетиленида серебра можно получить другой с совершенно разными свойствами. Например, пропуская чистый ацетилен в 10%-ный раствор азотнокислого серебра в аммиаке, получили ацетиленистое серебро, которое промывали водой для удаления аммиака. Одна часть его ***а*** была оставлена без изменений, другая б — помещена в водный раствор азотнокислого серебра (нейтральный раствор), третья часть в—помещена на 10 мин в растворе 50—60%-ной азотной кислоты при взбалтывании. Затем все образцы отжимали на глиняной пластинке, высушивали при 80—90° С в течение 1 ч и исследовали (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Образец	Температура вспышки, °С	Чувствительность к трению	Бризантность	Выделение сажи	Звук
а	172	Большая	Нет	Сильное	Вспышка
б	220	Средняя	Средняя	Нет	Взрыв
в	249	Нет	Сильная	Нет	Очень сильный взрыв

С другой стороны, если образец ***в*** или ацетиленистое серебро, непосредственно полученное при осаждении из азотнокислого раствора, взболтать с водой, а еще лучше с аммиачной водой, то температура вспышки снижается, чувствительность к трению возрастает, а бризантность уменьшается. Объясняется это тем, что при такой обработке ацетиленид серебра состава Ag_2C_2 постепенно переходит в продукт, содержащий в составе азотнокислое серебро Ag_2C_2- $AgN0_3$, а в некоторых случаях и азотную кислоту, и обратно Ag_2C_3-$AgN0_3$ при промывании водой или аммиаком, теряя азотнокислое серебро (и примесь $HN0_3$), постепенно переходит в Ag_2C_2. В результате данные, полученные различными исследователями для того или другого вида ацетиленистого серебра, могут значительно отличаться между собой.

Штадлер провел ряд опытов, пропуская ацетилен:

а) в раствор, содержащий 3% азотнокислого серебра и различное количество (до 28%) азотной кислоты (плотностью 1,4);

б) в нейтральный раствор с содержанием азотнокислого серебра до 20%;

в) в раствор, содержащий 3 и 15% азотнокислого серебра и до 50% 20%-ного аммиака.

Полученные образцы ацетиленида серебра прежде всего испытывали на температуру вспышки и строили кривые, показывающие изменения ее в зависимости от условий образования исследуемого образца. Это дало обширный материал для суждения о том, как изменяются свойства ацетиленида серебра при различных способах его образования (из аммиачного, нейтрального и азотнокислого растворов) в зависимости от изменения состава данной реакционной среды. В результате для данного способа устанавливали предельные условия получения ацетиленида серебра с постоянными свойствами.

Существенный вопрос — это дополнительная обработка осадка ацетиленида серебра. Наиболее постоянные и сравнимые результаты получали при отжатии осадка на глиняной пластинке и высушивании. Температура вспышки менялась, когда осадок отсасывали на фильтре и промывали метанолом или водой или же только отсасывали на фильтре. Здесь, конечно, играет роль наличие азотнокислого серебра и азотной кислоты в большем или меньшем количестве в приготовленном для опытов образце ацетиленида серебра

При изучении свойств типичных представителей ацетиленистого серебра, чтобы иметь постоянные и сравнимые результаты. Штад- лер отсасывал осадки на фильтре, покрывал их два раза на фильтре метанолом, а потом высушивал 2 ч при 80—85° С. Типичные образцы ацетиленистого серебра подвергались подробному исследованию. Температура вспышки ацетиленида серебра, полученного из 5%-ного нейтрального раствора $AgN0_3$, была равна

225° С, из 20%-ного раствора, нагретого до 85—282° С, и из 3%-ного раствора $AgNO_3$, подкисленного HNO_3, равна 284° С.

Состав образцов ацетиленидов серебра определяли на основании элементарного анализа и, кроме того, на основании анализа газов, полученных при взрыве 0,5—0,2 г в особой стальной бомбе емкостью 10 мл.

1. Ацетиленид серебра из аммиачного раствора азотнокислого серебра 5 г $AgNO_3$ + 50 мл воды и 20 мл 20%-ного аммиака состава Ag_2C_2.

2. Ацетиленид серебра из нейтрального раствора азотнокислого серебра состава Ag_2C_2-$AgNO_3$.

3. Ацетиленид серебра из азотнокислого раствора в обычных условиях; при этом образовывались легкие хлопья.

Были проведены опыты для получения продукта большей плотности, для этого ацетилен пускали в нагретый азотнокислый раствор азотнокислого серебра высокой концентрации; при этом выпадал тяжелый хорошо кристаллизованный осадок плотностью 5,3627; по плотности он значительно выше гремучей ртути и азида свинца.

27 По данным Штетбахера [31], плотность $Ag_2C_2AgNO_3$ равна 5,38.

С п о с о б   п о л у ч е н и я . В раствор 50 г $AgN0_3$ в 200 мл воды и 30 мл азотной кислоты (плотностью 1,4) при температуре 80—90° С пропускали ацетилен до насыщения; осадок оставляли на день в смеси воды и 30%-ной азотной кислоты. Был получен состав продукта Ag_2C_2-$AgN0_3$.

Скорость детонации определяли по способу Дотриша сначала с образцами различного происхождения, а затем окончательно с образцом состава Ag_2C_2 $AgN0_3$ большой плотности в прочной железной оболочке с внутренним диаметром 6—8 мм при различных плотностях заряжения. Были получены следующие результаты:

Плотность, г/см^3 .... 2,51 2,92 3,79 3,96 5,36
Скорость детонации, м/с 2250 2710 3320 3460 4450

И с п ы т а н и е   в   б о м б е   Т р а у ц л я . Навеска ацетиленида серебра 10 г. Инициирование азидно-тетриловым капсюлем № 8. Для образца, полученного из кислого раствора, в среднем расширение 136 мл, из нейтрального—около 120 мл.

Инициирующая способность ацетиленидов серебра. Испытание производилось с тетрилом, пикриновой кислотой и тротилом. Навеску 0,5 г какого-либо из этих веществ запрессовывали в стальную трубку 5x8x60 мм и поверх запрессовывали (слегка от руки) разное количество ацетиленида серебра без чашечки. Воспламенение производилось бикфордовым шнуром (который плотно входил в трубку). После взрыва определяли число полученных осколков, отсеянных через сито (ячейки в 1 мл), что указывало полноту взрыва. В результате определяли предельный заряд ацетиленида серебра (в г), требующийся для детонации взятой навески тетрила, пикриновой кислоты и тротила (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Ацетиленид серебра	Вторичное взрывчатое вещество		
	тетрил	пикриновая кислота	тротил
Из нейтрального 5%-ного раствора AgNO,s	0,05	0,10	0,15
То же из нагретого раствора AgNO;;	0,03—0,05	0,05	0,10
Из нагретого кислотного 15%-ного раствора HNOs	0,02	0,03	0,05—0,075

Из таблицы видно, что:

а) предельный заряд ацетиленида серебра, полученного из кислотного нагретого раствора, меньше, чем полученного из нагретого нейтрального раствора;

б) для тетрила и пикриновой кислоты предельный заряд ацетиленида серебра, полученного из кислотного раствора, почти такой же, как азида свинца, и значительно меньше, чем гремучей ртути.

Подобные же испытания были проведены с ацетиленидом серебра, запрессованным при разных давлениях, чтобы определить влияние прессования на его инициирующую способность. С увеличением давления при прессовании ацетиленида серебра до 510 кгс/см^2 минимальный заряд его увеличивается.

По чувствительности к удару ацетиленид серебра состава Ag_2C_2-$AgN0_3$ менее чувствителен к удару чем Ag_2C_2.

Стойкость ацетиленида серебра при его хранении. Образец ацетиленида серебра, полученный из кислотного раствора, в течение трех дней подвергали следующим испытаниям: нагревали при 90° С, действовали солнечным светом, выдерживали над аммиачной водой, над водой в эксикаторе при 30° С, во влажном воздухе с большим содержанием углекислоты (2 : 1). После такой обработки ацетиленид серебра сравнивали с эталонным образцом по чувствительности к удару, температуре вспышки и инициирующей способности (по отношению к тротилу). Эти свойства изменились только у образца, который подвергался действию аммиачных паров (он стал очень чувствительным к трению, более чувствительным к удару, значительно понизилась температура вспышки и т. п.).

Теплота разложения при взрыве. Для ацетиленида серебра, полученного из аммиачного раствора (Ag_2C_2), теплота, выделяющаяся при взрыве 1 кг, 293 ккал или молекулярная теплота 70,3 ккал/моль. Для ацетиленида серебра, полученного из раствора азотнокислого серебра с большим содержанием азотной кислоты (Ag_2C_2 • $AgN0_3$), теплота при взрыве 1 кг равна 451 ккал и молекулярная теплота 183 ккал. Эти данные отличаются от того, что дает Штеттбахер и др.

Принимая, что при взрыве распад ацетиленида серебра Ag_2C_2-$AgN0_3$ происходит по уравнению Ag_2C_2 $AgN0_3$ -»- 3Ag + CO_2 + 0,5N_2 + 185 ккал, Штадлер вычислил объем, температуру при взрыве и бризантность. В табл. 7.5 для сравне-

Таблица 7.5

Взрывчатое вещество '	Плотность, г/см^3	Объем, см^3	Темлота взрывчатого разложения, ккал	Температура взрыва, °С	Скорость детонации, м/с	Бризантность
Ацетиленид серебра	3,96	200	451	5740	3460	94
Гремучая ртуть	4,2	315	368	4450	5400	128
Азид свинца	4,6	310	260	3450	5300	124

ния помещены соответствующие данные для гремучей ртути я азида свинца. Ацетиленид серебра выделяется более высоким тепловым эффектом и более высокой температурой при взрыве при меньшей скорости детонации.

7.4. АЦЕТИЛЕНИДЫ РТУТИ

Ацетилениды закисной ртути C_2Hg_2-H_20— нестойкие соединения и изучены мало.

Hg_2C_2-H_20 — серый продукт, при нагревании теряет воду и затем разлагается. Бурхардт и Траверс нашли, что С,Hg_2 X X Н,0 может быть получен при обработке ацетилена водной суспензией ацетата закисной ртути или при обработке ацетиленида меди водным раствором нитрата ртути. Обе операции должны проводиться в отсутствии света [12].

Ацетиленид ртути $C_2Hg_2 \cdot H_2O$ был предложен как возможный катализатор для некоторых органических синтезов, но не нашел применения, так как он хуже ацетиленида меди и серебра [27].

Ацетиленид окисной ртути был получен [18] при действии ацетилена на водный раствор HgI_2 KI и КОН (реактив Несслера). Выпавший белый взрывчатый осадок являлся ацетиленидом окисной ртути $3C_2Hg \cdot H_2O$.

В 1953 г. [22] были определены межатомные расстояния -в аце- тилениде ртути. Расстояние С=С оказалось равным 1,19 А, расстояние Hg — С равным 2,170 А, связь Hg—С является частично ионной. Расстояние между атомами углерода соседних молекул составляет 3,29 А, что хорошо согласуется с удвоенным значением ковалентного радиуса (21,64 А). Электронномикроскопическое и электронографическое исследования показали, что продукт распада ацетиленида ртути — аморфный углерод со структурой, аналогичной структуре графита.

Подробно ацетиленид ртути исследовали Плимптон и Траверс [25]. Они установили, что:

а) если в свежеосажденную окись ртути, взмученную в воде, пускать поток ацетилена, то постепенно образуется более взрывчатое порошковатое вещество, для полного превращения которого требуется несколько дней;

б) аммиачные растворы ртутных солей только частично дают чистый ацетиленид при пропускании ацетилена. Например, из цианистой ртути в аммиачном растворе выпадает только 1/3 ртути; образующийся цианистый аммоний имеет тенденцию вновь растворять осадок; то же наблюдается с сернокислой и уксуснокислой солями ртути.

По Плимптону и Траверсу, ацетиленид ртути лучше всего готовить следующим образом. Свежеосажденную окись ртути растворить в крепком аммиаке, прибавляя порошок углекислого аммония. Раствор отфильтровать, умеренно разбавить и насытить ацетиленом в склянке с корковой пробкой и стеклянным краном (из склянки предварительно удалить воздух). Ацетилен быстро поглощается при взбалтывании, поэтому время от времени впускать свежую порцию ацетилена, пока не прекратится осаждение. Выделившуюся ацетиленистую ртуть промыть сначала декантацией, а потом на фильтре до полного удаления аммиака. Под водой она сохраняется долгое время. Анализ продукта, высушенного в течение нескольких часов при 100° С, дал результат, отвечающий формуле 3C,Hg -f- H.,0. Получить безводный продукт не удалось (высушивание при более высокой температуре невозможно, так как около 110° С происходит разложение аце- тиленистой ртути).

Свойства. Ацетиленид ртути — белый тяжелый аморфный порошок, плотностью 5,3 при 16° С; не растворяется в воде, спирте и эфире, легко растворяется в цианистом калии; свеже- осажденный ацетиленид ртути растворяется в уксуснокислом аммонии. При медленном нагревании, начиная от 110° С, он постепенно разлагается с выделением ртути, угля и воды, при быстром нагревании сильно взрывается, температура вспышки около 230° С; от удара взрывается. При хранении со спиртовым раствором сулемы или при кипячении короткое время с водным раствором сулемы ацетиленид ртути переходит в белое невзрыз- чатое вещество, по своим свойствам сходное с тем, которое получается при пропускании ацетилена в водный раствор сулемы.

Соляная кислота на холоде слабо действует на ацетиленид ртути; при нагревании образуется хлорная ртуть и ацетилен, причем последний отчасти гидролизуется в альдегид. Количество выделившегося ацетилена зависит от условий опыта (в некоторых случаях получалось около 3/5 теоретического).

Азотная кислота растворяет ацетиленид ртути, крепкая серная кислота вызывает взрыв, разбавленная же мало действует на него, при этом скорее образуется альдегид, чем ацетилен.

При действии хлора или брома ацетиленид ртути взрывается. С хлором в растворе хлороформа он дает хлорную ртуть; при нагревании с бромной водой ацетиленид ртути образует белое кристаллическое вещество— тетрабромэтилен C_2Br_4 с температурой плавления 53° С. Йод в растворе в йодистом калии легко вступает во взаимодействие с ацетиленидом ртути; при этом в первую очередь получается C_2I_2, который обволакивает частицы ацетиленида ртути. Если ацетиленид ртути нагревать с избытком йодного раствора в течение 24 ч при 100—120° С, то образуется C_2I_4. Раствор йода в эфире при взбалтывании с ацетиленнстой ртутью обесцвечивается; если его отфильтровать и выпарить эфир, то получается остаток, состоящий из йодистой ртути и кристаллов C_2I_2; при действии хлороформа после отфильтро- вывания и прибавки йода получается CI_4.

Известно, что кислые и нейтральные растворы солей окиси ртути дают с ацетиленом во многих случаях продукты присоеди-

 нения
и поэтому небольшие количества продуктов присоединения всегда могут образоваться как результат действия ртутных солей на ацетилен. Так, Коршак и Замятина [2] нашли, что в водной среде ацетилен с азотнокислой ртутью образует соединение состава C_2HN0_3 Hg, в то время как в среде уксусной кислоты получается продукт, имеющий состав $C_2H_2N_20_7Hg$. Для первого соединения авторами предложена формула строения

$$\begin{array}{l} CH = C—HgN0_3. \\ \mathrm{I} \\ O-Hg \end{array}$$

Имеется указание [14] о возможности получения безводной соли путем пропускания водного раствора $HgCl_2$ через карбид кальция. Получается сероватое вещество, взрывающееся при быстром нагревании (оставляя черный остаток). Вещество взрывается при ударе.

Фербер и Рёмер [16] получили очень чувствительное соединение $2HgC_2$-C_2H_2-H_20 при пропускании ацетилена через насыщенный уксуснокислый раствор ацетата ртути.

7.5. ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТИЛЕНИДОВ

Известен ряд патентов, рекомендующих применять ацетиле- ниды меди, серебра и ртути для изготовления ударных составов, воспламенительных составов для электрозапалов и снаряжения капсюлей-детонаторов.

Французский патент № 321285 (1900 г.) предлагает применять ацетилениды серебра как заменители гремучей ртути в ударных составах и капсюлях-детонаторах.

Английский патент № 6705 (1906 г.) рекомендует применять ацетилениды (ртути и других металлов) для изготовления ударных составов.

Английский патент № 133393 (1918 г.) предлагает применять ацетиленид серебра для снаряжения капсюлей-детонаторов.

Американский патент № 2086531 (1937 г.) предлагает применять ацетилениды меди для изготовления воспламенительного состава электрозапалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. **Авербух А. Я.** Из истории появления и развития средств взрывания. В. Ф. Петрушевский. М., Госэнергоиздат, 1963.
2. **Андреев К. К.** Термическое разложение взрывчатых веществ. М., Госэнергоиздат, 1957.
Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория **ВВ. М.,** Оборонгиз, **1960.**
3. **Баум Ф. А., Станюкевнч К. П., Шехтер Б. И.** Физика взрыва. **М.,** Физ- матгиз, 1959.
4. **Боресков М.** Инженерный журнал. 1859, № 4.
5. **Бубнов П. Ф.** Инициирующие ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
6. **Велер** Л., **Мартин Ф.** Сборник статей по ИВВ. М., Госхимтехиздат, 1933, вып. 51.
7. **Военная** энциклопедия. 1914, т. XVII.
8. **Вуколов С. П. М.** Бертло и взрывчатые вещества. Сборник статей М. Бертло. Изд-во АН СССР, 1927.
9. **Гедымин,** Капсюли-детонаторы с двумя и тремя взрывчатыми веществами. Петербург, 1914.

10. Григорович П. С. Журнал русского физико-химического общества. **1905, 33.**
11. Иванов. Артиллерийский журнал. 1850, т. III.
12. Исторический очерк Шостенского капсюльного заведения. — «Артиллерийский журнал», 1862, № 4.
13. Каст Г., Мец **Л.** Химические исследования взрывчатых веществ. ОНТИ, . 1934.
15. **Кронштадский** вестник. 1862, № 67.
16. **Майльс Ф.** Сборник статей по ИВВ. Госхимтехиздат,. **1933,** вып. **51.**
17. Малков Д. Инженерный журнал, 1862, 5.
18. **Оландер Н.** Оружейный .сборник. Петербург, 1879, № 1, отд. II.
19. **Радивановский Н.** Порох, пироксилин, динамит и другие взрывчатые вещества. Петербург, 1881, ч. I.
20. **Рдултовский В. И.** О взрывчатых веществах, применяемых в трубочном **деле. Л., 1939.**
21. **Солонина А. А.** Гремучая ртуть. Петербург, 1909.
22. **Теремец, Неелов.** Опыты микроскопического исследования гремучей ртутн. Отчет Шостенского завода, 1907—1908.
23. **Фармер Р. К.** Сборник статей по ИВВ. ОНТИ, 1935, вып. II.
24. **Чельцов И. М.** Взрывчатые вещества. Петербург, 1883.
25. **Шишков** Л. **Н.** Артиллерийский журнал. 1856, т. I, отдел ученый и тех нический.
26. **Шишков** Л. **Н.** Артиллерийский журнал. 1857, т. I.
27. **Энциклопедия** военных и морских наук. 1894, т. VII, вып. I.
28. **Эпштейн Н., Дундукин С.** Определение металлической ртути **в гремучей** ртути. **М., ЦНИЛ, 1931.**
29. **Янг** Д. Кинетика разложения твердых веществ. (Пер. с англ.). М., «Мир», 1969.
30. Abel F., Phil. Trans. 159, 489 (1809).
31. Angelico F., Atti, Accad R., Lincei. 10, 476 (1901).
32. Armstrong G., J. Chem. Soc. 45, 25 (1884*; 47, 79 (1885).
33. Aubert, Pelissier, Gay Lussac, Ann. Ch;'m. Phys. 5, 42 (1829).
34. Badger R., Bauer S., J. Am Chem. Soc. 59, 303 (1937).
35. Barcikowski J., K.ielczewski J., Z. Schiess. u. Spr. 28, 340 (1933).
36. BeriholIet K-, Bibliotheque XVIII. 259 (1801).
37. Berzelius J., jahresber. 4, 114 (1825); 5, 85 (1826). Ann.. 50, 426 (1844).
38. Bithowsky, Rossini. The thermochemistry of the Chemical Substances. 1936, New-York.
39. Birckenbach, Sennewald, Ann. 512, 48 (1934); 520, 201 (1935).
40. Borocco, C. r. 206, 476 (1938).
41. Bowden F., Proceed. A 246, 216 (1958).
42. Bride J. Mc., Beachell H., J. Amm. Chem. Soc. 74, 5247 (1952). 42a. Brit. P. No 28788, 1922.
426. Brit. P. 1959730, 1934.
43. Brownsdon, Z. ang. Chem. 17, 1889 (1904); Chem. News. 89, 303 (1904).
44. Cambi, Gazz. 41, 1, 166(1911).
45. Carstanjen E., Ehrenberg A., J. prakt. Chem. 25, 232 (1882).
46. Chandelon, Dingler's Pclyt. Journ. 108, 21 (1848).
47. Chevalier, Dingler's Polyt. Journ. 61, 191 (1836).
48. Clark L., Z. Schiess. u. Spr. 28, 345 (1933).
49. Cloez, C. r. 34, 364 (1852).
50. Dansi A., Gazz. 62, 953, 1177 (1932).
51. Dansi A., Chimica appl. 23, 29 (1933).
52. Davy E., Trans, of the Royal Irisch Acad. Read XVII (1837).
53. Descostils, Ann. Chim. Phys., 62, 198 (1807).
54. Divers, J. Chem. Soc., 45, 19, 76 (1884); 47, 77 (1885).
55. Dumas I., Peligot E., Ann. Chim. Phys., 58, 5 (1835).
56. Ehrenberg A., J. prakt. Chem., 30, 38 (1884).
57. Farmer R., j. Chem. Soc., 121, 174 (1922).
58. Friederici W., Chem. Zeit. 8, 504, 521 (1884).
59. Fourcroy A., Thenard L., J. de 1 ecole Polytechn., VI. 312 (1806).
60. Garner W., Gomm A., J. Chem. Soc., 133, 2123 (1931).
61. Garner W., Hailes H., Proceed. A, 139, 576 (1933).
62. Garner W., Haycock E., Proceed. A, 211, 335 (1952).
63. Gaultier ***de*** Claubry, Dingier s Polyt. Journ., 69, 45 (1838).
64. Gaupillot, Dingler's Polyt. journ., 76, 220 (1840).
65. Gerhardt Ch., Precis de Chim. Org., 1844—45, v. 1, p. 382, v. 2, p. 445.
66. Ger. P. 238942 30. VI. 1910.
67. Gladstone J., Ann., 66, 1 (1848).

68. Hackspiell L., Schumacher W., C. r., 202, 69 (1936).
69. Hagen, Z. Schies. u. Spr., 6, 4, 28, 44, 201 (1911).
70. Hoitzema, Z. Phys. Chem., 21, 137 (1896).
71. Holleman A., Rec. trav. chim., X I , 258 (1892). Ber., 23, 2998, 3742 (1890).
72. Howard E., Philos. Trans. (London) 90, 204 (1800).
73. Zn graham W., Army Ordnance, 10, 201 (1929).
74. Kast H., Selle, Ber., 59, 1958 (1926).
75. Kast H., Z. Schiess. u. Spr., 21, 188 (1926).
76. Kast H., Haid A., Z. anorg. Chem., 38, 43 (1925).
77. Kekule A., Ann., 101, 213 (1857),.
78. Kling, Florentine, Mem. poudres 17, 145 (1913—14).
79. Koesier H., L'ntersuchungen iiber die sogenannte Grenzladung von Ini- tialexplosivstoffe, Berlin, 1929.
80. Kunkel I., Laboratorium Chymicum, Hamburg, 1690.
81. Langhans A., Z. Schiess. u. Spr., 15, 7, 23 (1920).
82. Langhans A., Z. Schiess. u. Spr., 15, 219, 235 (1920).
83. Langhans A., Z. Schiess. u. Spr., 15, 227 (1920).
84. Langhans A., Z. Schiess. u. Spr., 16, 105 1921).
85. Langhans A., Z. Schess. u. Spr., 17, 9, 18, 26 (1922).
86. Langhans A., Z. Schiess. u. Spr., 18, 6, 27, 52 (1923).
87. Langhans A., Z. Schiess. u. Spr., 13, 345 (1918).
88. Langhans A., Z. Schiess. u. Spr., 13, 345 (1918).
89. Langhans A., Z. analvt. Chem., 57, 401 (1918).
90. Liebig J., Repert i. der Pharmacie Buchner, Kastner, 12, 412 (1822)
Ann. Chim. Phis., 24, 294 (1823). Ann. Chim. Phis., 27, 200 (1824). Ann., 26, 146 (1838).
Ann., 50, 429 *(1844).*
91. Liebig J., Gay-Lussac J., Ann Chim. Phis., 25, 285 (1824).
92. Ley, Kissel, Ber., 32, 1357 (1899).
93. Majrich A., Z. Schiess. u. Spr., 31, 147 (1936).
94. Meyer V., Stiiber, Ber., 5, 203, 399, 514 (1872); 16, 170, 608 (1883).
95. Miies F., J. Chem. Soc., **11,** 2532 (1931).
96. Muraour H., Ertaud A., C. r., 237, 700 (1953).
97. Muraour H., Schumacher W., C. r., 198, 1161 (1934).
98. Muraour H., Wohlgemuth, Chem. Ind., 36, 472 (1936).
99. *Net* ***J.,*** Ann. *280, 291 (1894).*
100. Patri M., Laffite P., Bull. Soc. Chim., 4, 51, 1205 (1932).
101. Philip, Z. Schiess. u. Spr., 7, 109, 160, 198, 221 (1912).
102. Philip, Z. Schiess. u. Spr., 5, 71 (1910).
103. Ponzio, Gass., 33, 1, 508 (1903); 34, 1, 510 (1904).
104. Rosenwasser H., C. A. 1956, 14229b.
105. Schischkow L., Bull, de la ciasse phys. mathem. de l'Academ. Imp. des Sciences, St Petersbourg, 7, 14 (1856).
106. Scholl R., Ber., 23, 3503 (1890); 24, 579 (1891); 27, 2816 (1894).
107. Scholvien, J. prakt. Chem., 32, 461 (1885). 107a. Stalschmidi, Poggen. Ann., 20, 557 (1860).
108. Steiner A., Ber., 16, 1484, 2419 (1883).
108a. Steiner A., Ber., 8, 518 (1875); 9, 779 (1876). 1086. Steiner A., Ber., 7, 1244 (1874); 8, 518 (1875).
109. Jowitschitsch, Ann., 347, 233 (1906); 350, 390 (1906).
110. Taylor C., Buxton E., Army Ordn. 6, 118 (1925).
111. Taylor C., Rinckenbach W. J. Frank!. Inst., 204, 369 (1927).
112. Taylor C., Rinckenbach W., Bull. Bur. of Mines, 219, 63 (1923).
113. Thomson H.f Torgington P., J. Chem. Soc., 1944, 17.
114. Vaughen, Phillips, J. Chem. Soc., 2736, 2741 (1949).
115. Wa/lbaum R., Z. *Schiess.* u. Sor., *34, 126,* 161, *197 (1939).*
116. Wieland H., Hess, Ber., 42, 1347 (1909).
117. Wieland H., et *si. Ann., 444,* 7 (1925).
118. Wieland H., Ber., 38, 1445 (1905).
119. Wieland H., Ber., 42, 820 (1909).
120. Wieland H., Semper, Ber., 39 , 2522 (1906).
121. Wieland H., Ber., 40, 418 (1907).
122. Wieland H., Ber., 43, 3362 (1910).

123. Wigneron H., La Nature 84—85 (1939); C. A. 35, 34438.
124. Wohler L., Theodorowits. Ber., 38, 1345, 1351 (1905).
125. Wohler L., Ber., 43, *754* (1910).
126. Wohler L., Roth J., Z. Schiess. u. Spr., 29, 9 (1934).
127. Wohler L., Matter Z. Schiess. u. Spr., 2, 203 (1907).
128. Wohler L., Martin F., Z. Schiess. v. Spr., 12, 1, 18, 39,54,74 (1917).
129. Wohler L., Berthmann A., Z. ang. Chem., 43, 59 (1930).
130. ***Wohler*** L., Z. ang. Chem., 24, *2095* (1911).
131. Wohler L., Martin E., Ber., 50, 586 (1917).
132. Wohler L., Weber, Ber., 62, 2742 *(1929).*
133. Wohler L., Martin F., Z. ang. Chem., 30, 33 (1917).
134. Wohler L., Theodorowits, Ber., 38, 1345 (1905).

К главе 2

1. **Андреев К. К.** Сборник статей по теории ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
2. **Апин А. Я.** Сборник статей по теории ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
3. **Беллами JI.** Инфракрасные спектры молекул. М., ИЛ, 1957.
4. **Беляев А. Ф.** Физика взрыва. М., Изд-во АН СССР, 1952, сб. № 1.
5. **Бубнов П. Ф.,** Инициирующие ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
6. **Ваттенберг X.** Сборник статей по ИВВ. М., ОНТИ, 1935, вып. II.
7. **Войнилович Г., Васильев В., Ахумов** Е, ЖПХ, 1934.
8. **Гарнер В., Хэйлс Ж.** Сборник статей по ИВВ. М., ОНТИ, 1935, вып. II.
9. **Гарнер В., Гомм А.** Сборник статей по ИВВ. М., Госхимтехиздат, 1933, вып. 51.
10. **Тронов Е. Г.** Журнал комиссии по применению взрывчатых веществ. 1914, вып. VI, № 753.
И. **Гюнтер П., Лепинь Л., Андреев К.** Сборник статей по теории ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
11а. **Гюнтер А., Андреев К., Рингбом А.** Сборник статей по теории ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
12. **Журналы** комиссии по применению взрывчатых веществ. 1911, 566; 1914, 732; 1914, 739; 1914, 740; 1914, 753.
13. **Журнал** 2-го отд. арт. комитета. 1917, 388.
14. **Каст Г.** Взрывчатые вещества и средства воспламенения. М., Госхимтехиздат, 1932.
15. **Каст Г., Мец Л.** Химические исследования ВВ. М., Госхимтехиздат, 1934.
16. **Коттон Ф., Унлкинсон Дж,** Современная неорганическая химия. **М.,** «Мир», **1969.**
17. **Майльс Ф.** Сборник статей по ИВВ. **М.,** Госхимтехиздат, 1933, вып. 51.-
18. **Марке** Д. Сборник статей по теории ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
19. **Менделеев** Д. **И.** Журнал. 1890, 22.
20. **Менделеев Д. И.** Основы химии. ГИЗ, 1927.
21. **Мольденгауэр В., Меттиг Г.** Сборник статей по ИВВ. М., Госхимтехиздат, 1935, вып. II.
22. **Московии С.. Александрович В.** Журнал физической химии. **1934.**
23. **Неорганические** синтезы. М., ИЛ, 1951, сб. I.
24. **Одрит Л., Огг Б.** Химия гидразина. М., ИЛ, 1954.
26. **Рдултовский В. И.** О взрывчатых веществах, применяемых в трубочном деле. Л., 1939.
27. **Рогинский С. 3., Андреев К. К-** Термическое разложение и горение В В М., Госэнергоиздат, 1957.
28. **Сабанеев С. А., Деньгин Н.** Журнал. 1898, 30, 883; 1899, 31.
29. **Седлачек.** Сборник статей. М., Госхимтехиздат, 1933, вып. 51.
30. **Сиджвик Н.** Природа связей в химических соединениях. М., Госхимтехиздат, 1936.
31. **Ситтиг.** Натрий, его производство, свойства и применение. (Пер. с англ.). М., 1961.
32. **Солонина А. А.** Азиды свинца, меди, ртути и серебра. 1910.
33. **Шейнкер. Сыркин Я,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1950, 14.
34. **Шестаков П.** Журнал. **1905, 37.**
35. **Янг** Д. Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969.
36. **Acosta R.,** С. А. **49,** 4455 (1955).
37. **Angeli A.,** Atti real, accad. Lincei, **5,** 21, 569 (1893).'
38. **Audrieth L.,** Chem. Revs **15,** 160, 222 (1934).
39. **Audrieth L.,** Smith **G.,** et al, **J.** Aam. Chem. Soc., **49, 2129 (1927). Browne,** Hoel **et** al, **J.** Am. Chem. Soc., **45, 2541 (1923).**
40. **Audubert R.,** С. **г., 204, 1192 (1937). Lormeau S.,** С. **г., 226, 247 (1948).**
41. **Audubert R.,** Trans. Farad. Soc. 35, 197 (1939).
42. **Audubert R., Rolea R.,** С. г., **208,** 983 (1939).

43. **Bach R.,** Z. Phys. Chem., 9, 241 (1892).
44. Bassiere M., C. r., 208, 659 (1939). C. A. 41, 5374 (1947).
45. Bassiere M., C. r., 204, 1573 (1937).
46. Bassiere M., C. r., 201, 735 (1935).
47. **Bergmann** E., **Schiitz W.,** Z. phys. Chem., **19,** 389 (1932).
48. Berthelot M. et al. Bull. Er. 3, 11, 747 (1894).
49. Berthelot M., Vielle P., Ann. Chim. Phys., 2, 339 (1894).
50. Bertho A., j. pr. Chem. **120,** 89 (1929).
51. Bertho A., Ber., 57, 1138 (1924).
52. Berchtold J., Eggert J., Naturwissen. 40, 55 (1953).
53. **Bichowsky, Rossini F.,** The thermochemistry of the chemical Substance, New York, 1936.
54. **Birckenbach L.,** Z. anorg. Chem. **214,** 94 (1933).
55. **Bircher, Ingersoll** et al. J. Am. Chem. Soc., 47, 391 (1925).
56. **Black M., Kleiner J.,** C. A. 42, 7868 (1948).
57. Blechta F., Chimie et Ind. 29, 6 bis, 921 (1933).
58. Boyer J., Conter F., Chem. Rev., 54, 1 (1954).
59. **Bodenstein,** Z. **Phys.** Chem., **I37A,** 131 (1928).
60. **Boer** J., **Clausing** P., Z. anorg. Chem., **160,** 128 (1927).
61. Bowden F., Williams H., Proc. Roy. Soc. 208A, 176, 185 (1951).
62. **Bowden F., Singh K-,** Proc. Roy. Soc., **227A,** 22 (1958). Nature **172,** 378 (1952).
63. **Braun,** Ann., **490,** 100 (1931).
A. Angeli, Atti. real accad. Lincei XXI, 625 (1911). 63a. Brit. P., No 188302,
1922.
64. Brit. P. 432096; Jerm. P. 639220 (1935); U. S. P. 2002900 (1933, 35); C. 1935, P. 2616.
65. **Browne et** al **A.,** J. Am. Chem. Soc., **41,** 1769, 1774 (1919).
66. **Browne A.,** J. Am. Chem. Soc., 33, 1750 (1911). **Cooke—**Proc. Roy. Soc. **19,** 213 (1903).
Chuik—Thesis Stanford University, 1925. **Harker—**
Thesis Stanford University, 1927.
67. Browne A., Hoel A., J. Am. Chem. Soc., 44, 2166 (1922;.
68. **Browne A., Houlehan H.,** J. Am. Chem. Soc., 33, 1747 (19и,. 35, 649 <1913).
69. **Browne A., Overmann O.,** J. Am. Chem. Soc., 38, 288 (1916).
70. **Bredig, Koenig A., Wagner O.,** Z. Phys. Chem., **A139,** 211 (1928). **Koenig A., Wagner O.,** Z. Phys. Chem., **A144,** 213 (1929). Briner, Hiefer, Helv. 25, 96 (1942).
Devins J., Burton M., J. Am. Chem. Soc., **76,** 2618 (1954).
71. **Browne A.,** et al. J. Am. Chem. Soc., **29,** 1305 (1907); **30,** 53 (1908); **31,** 221, 783 (1909).
72. **Browne A., Wilcoxon F.,** J. Am. Chem. Soc., 48, 682 (1926).
73. **Browne A., Audrieth L.,** J. Am. Chem. Soc., **49,** 917 (1927).
74. **Brouti M.,** C. r. **214,** 258 (1940).
75. Buell W., C. A. 10, 1791 (1916).
76. Chance B., J. Biol. Chem., 194, 483 (1952); C. A. 46, 5107 (1952). Scheler W., et al. Z. Biochem., 325, 258, 40 (1954); C. A. 48, 8286 (1944); 49, 5555 (1955).
77. **Cirulis A.,** Z. Schiess. **u.** Spr., 38 (124, 1943).
Cirulis A., Straumanis, Z. anorg. Chem., **251, 332 (1943).**
78. **Clusius K., Weisser H.,** Helv. **35,** 1548 (1952). **Clusius K-.** Z. arig. Chem., 66, 497 (1954).
79. **Clusius** K-, Z. anorg. Chem., **194,** 47 (1930).
80. **Clusius** K-, **Effenberger E.,** Helv. 38, 1834 (1955). **Clusius** K-, **Schumacher H.,** Helv. **41,** 972 (1958). **Clusius K-, Knopf H.,** Ber., 89, 681 (1956).
81. **Cranston A., Livingston A.,** J. Chem. Soc., 501 (1926).
82. **Curtius T.,** Ber., **23,** 3023 (1890); **24,** 3341 (1891).
83. Curtius T., **Rissom** J., J. pr. Chem., 58, 217, 264, 277, 304 (1898).
84. Curtius T., Radenhausen R., Z. Sciess. u. Spr., 41, 1907.
85. Curtius T., Ber., 20, 1632 (1887).
86. Curtius T., Darapsky A., J. pr. Chem., 61, 408 (1900).
87. Curtius T., Schmidt F., Ber. 55B, 1571 (1922).
88. Darapsky A., Z. Schiess u. Spr., 2, 41, 65 (1907).
Escales R., Siettbacher A., Initia'explosifstoffe, Leipzig, 1917.
89. Davis T. L., The Chemistry of Powder and Explosives, New York.
90. Delay A. et al. Bull. Soc." Chim. 12, 581 (1945).
91. Deniges G., C. A. 38, 4876, 6224 (1944).
92. Dennis Z., Jsham A., Ber., 40, 458 (1907). J. Am. Chem. Sec., 29, 18, 22, 216 (1907).
93. Dennis L., Benedict C., J. Am. Chem. Soc., 20, 226 (1898). Z. anorg. Chem., X V I I , 18, 221 (1898).
Dennis L., Browne A., J. Am. Chem. Soc., 26, 601 (1904).
94. Dennis L., J. Am. Chem. See., 18, 947 (1896).

95. Dennis L., Browne A., J. Am. Chem. Soc., 26, 577 (1904).
96. Dennis L., Ooaл M., J. Am. Chem. Soc., **18,** 970 (1896)
97. Dennis Z., J. Am. Chem. Soc., 18, 947 (1896).
98. Dennsiedi M., Gohlich W., Chem. Zeit., 21, 876 (1897).
99. Dresser A., et al. J. Am. Chem. Soc., 55, 1964 (1933).
100. Dressier A., Brownes A., J. Am. Chem. Soc., 55, 1963 (1933).
101. Ebler, Ber., 43, 2613 (1910).
102. Eggert J., Proc. Roy. Soc., 246A, 240 (1958).
103. Encyclopedia of Explosives and Related items V. 1, by Basil T. Fedoroff, Picatinny Arsenal, Daver, New Jersey, USA, 1960.
104. Engler W., Kohlrausch K-/Z. Pbvs. Chem., 34, 214 (1936).
105. Erlenmeyer, Leo, Helv. 16, 897 (1933).
106. Evans B., loffe A., Chem. Rev., 59, 4, 517 (1959). 106a. Evans B., Ioffe A., Proc. Rov. Soc., 238A, 568 (1957). (07. Evans B., Joffe A., Chem. Rev., 59, 4, 515, 568 (1959).
108. Eyster E., J. Chem. Phys., 8, 135, 141 (1940).
109. Fairhall L. et al. C. A. 37, 3833 (1943).
110. Feitknecht W., Sahli M., Helv. 37, 5, 1423 (1954).
111. Ficheroulle H., Kovache A., Mem. poudres 33, 17 (1951).
112. Ficheroulle H., Kovache A., Mem. Poudres 31, 7 (1949).
113. Finger, J. pr. Chem., 75, 103 (1907).
114. Fischer, Ann,. 190, 67 (1878).
115. Fischer F., Schroter F., Ber., 43, 1465 (1910).
116. Fischer **0.,** Ann., **190,** 67, 94, 145 (1878), Ber., **10,** 1334 (1877).
117. Forster M., VIII Inter. Congr. Appl. Chem., VI, 118 (1912).
118. Forster M., Fierz **H.,** J. Chem. Soc., **91,** 1359, 1942 (1907).
119. Franklin E., J. Am. Chem. Soc., 56, 568 (1934).
119a. Frankenburger W., Zimmerman W., Z. Phys. Chem., 10, AB 238 (1930).
120. Frevel, L., J. *Am. Chem.* Soc., 58, 779 (1936).
121. Friedrichs F., Z. anorg. Chem., 84, 389 (1914).
122. Frierson, Browne, J. Am. Chem. See., 56, 2384 (1934).
123. Frierson W., Broune A., J. Am. Chem. Soc., 65, 1698 (1943).
124. Frost, Cothrau, Browne, J. Am. Chem. Soc., 55, 3516 (1933).
125. Garner W., Marke D., J. Chem. Soc., 657 (1936).
126. Ger. P. 343794, 1919.
127. Ger. P. 224609, 513, 933, 1930.
128. Garner W., Gomm A., J. Chem. Soc., 11, 2123 (1931).
129. Garner W., Moon C., J. Chem. Soc., 1398 (1933).
130. Gleu K-, Ber., 61, 702 (1928).
131. Goldberg H., J. Am. Chem. Soc., 34, 886 (1912).
132. Gray P., Waddington T., Proc. Roy. Soc., 235A, 106, 481 (1956).
133. Gray P., Waddington T., Nature 176, 653 (1955).
134. Gray P., Waddinston T., Chem. a Ind. 1555 (1955).
135. Griess P., Ann. 137, 39 (1866); Ber. 18, 960 (1885).
136. Griffifs P., Groocock J., J. Chem. Soc., 3380 (1957)
137. **Groocock J.,** Pioceed. Row Soc., 225, 255 (1958).
138. **Grundmann** C., **Ratz** E., Z. Naturforsch **10b.** 116 (1955).
139. **Gunter P., Meyer R.** et al. Z. Phys. Chem., A, 175, 154 (1935). Rams- perger H. et. al. Z. Phys. Chem., A, **170** 33 (1934).
Gunter P., et al. Z. Phys. Chem.. A, 158, 297 (1932).
140. **Gunter P., Perschke,** J. Chem. Soc., 100 (1930). Perschke, Ber., 62, 3054 (1929).
141. **Gunter P.** et al Z. Phys. Chem., **136,** 461 (1930).
142. Haid A., et al. Jahresber. 8, 102 (1931).
143. Haller J., Doctoral Dissertation, Cornell University, New York (1942).
144. Hantsch **A.,** Ber., 66, 1349 (1933).
145. Hantzsch **A.,** Ber., 55, 1544 (1922).
146. **Hantzsch A.,** Ber., 33, 522 (1900).
147. **Hart,** J. Am. Chem. Soc., **50,** 1922 (1928). 147a. **Harvey, Tr.** Farad.-Soc. 29, 653 (1933).
148. Hattori K-, Crone W. Mc., Anal. Chem., 28, 179 (1956).
149. Hawkes **A.,** Winkler C., Can. J. Research 25B, 548 (1947).
150. **Heal H.,** Canad. J. Chem., **31,** 1153 (1953); C. A. **48,** 3796 (1954).
151. **Heal H.,** Tr. Farad. Soc., **53,** 210 (1957). C. A. **51,** 11862 (1957).
152. **Hendricks** S., **Pauling** *L., J.* Am. *Chem.* Soc., 47, *2904 (1925).*
153. **Herz** E., Brit. P. 187012 (1921); C. A. 1147 (1923).

154. Herz E., Z. Schiess. u. Spr. 28, 141 (1933); 29, 159 (1934).
155. **Herz E.,** Z. Schiess. u. Spr., 28, 141 (1933); 30, *10* (1935).
156. **Herzberg G.,** F. **Patat, Verleger** H., Z. ang. Chem., **48,** 420 (1935).
157. **Hoth W., Pyl G.,** Z. ang. Chem., 42, 888 (1929).
158. Hodkinson W., Brit. P. No 128014, 129152 *(1918).*
159. **Hofman-Bang N.,** ActaChem. Scand., **11,** 381 (1957). C. A. 52, 6996 (1958).
160. **Howard E.,** C. A. **46,** 7300 (1952).
161. **Howard E.** et al. J. Am. *Chem.* Soc., 56, 2332 (1934).
161a. **Howkes A., Winkler C.,** Canad. J. Research. **25B,** 548 (1947).
162. **Hudswell F.** et al. C. A. 46, 4944 (1952).
163. **Hyronimus F.,** Fran P. 384 792, 14, (1907) 8772 13.1. (1908).
164. **Jacobs W., Tompkins F.,** Proc. Rov Soc., **215A,** 254, 265 (1952).
165. **Jacobs W., Tompkins F.,** J. Chem. Phys., 23, 1445 (1953).
166. **Joannis,** C. **r., 118,** *713 (1894).*
167. J o f f e **A.,** Proc. **208A,** 188 (1951).
168. Hitch **A.,** J. Am. Chem. Soc., 40, 1195 (1918).
169. Kast H., Haid A., Z. angew. Chem. 38, 43 (1924).
170. Kast H., Spreng- und Ziindstoffe, *1921.*
171. Kekule A., Lehrbuch, 11, 722 (1866).
172. *Kesting, Ber., 57, 1321 (1924).*
173. **Kirk R., Brown A.,** J. Am. Chem. Soc. 50, 337 (1928).
174. **Knaggs J.,** Proceed. Roy. Soc., A, **150,** 576 (1935).
175. **Koester H.,** Untersuchungen iiber die sogenannte Grenzladnng von I n i - tialexplosivstoffen, 1929, Berlin.
176. Kohlrausch K-, Z. phys. Chem., B, **39,** 431 (1938).
177. **Leemakers J.,** J. Am. Chem. Soc., 55, 21749, 3098 (1933).
178. **Lenney J.,** et al. C. A. **50,** 978 (1956).
179. **Lieber E.** et al. Annal. Chem. 23. 1594 (1951).
180. **Lieber E.,** J. Sci. I n d . Research, **16B,** 95(1957); AC 13888a, 1957.
181. **Lindemann H.,** J. **Thiele J.,** Ber. 61, 1529 (1928).
182. **Low 0.,** Ber. 24, 2947 (1891).
183. **Lowndes A.,** Tr. Farad. Soc., 16, 128 (1921),
184. **Maggs,** Tr. Farad. Soc., 35, 433 (1935).
185. Majrich **A.,** Z. Schiess. u. Spr. 31. 147 (1936).
186. **Martin J.,** J. Am. Chem. Soc., 49, 2133 (1927).
187. **Medard L.,** Mem. art. franc., **28,** 415 (1954),
188. **Medard L.,** Tables thermochimiques — Mem. de Arcillerie Franf ais, 28, 2, 315 (1954).

189. Meissner J., Ger. P. 594363, (1930).
190. Meissner J., Germ. Pat. 514012, 1930.
191. Meyer R., Schumacher H., Z. phys. Chem., 170A, 33 (1934).
192. **Miles F.,** J. Chem. See., 11, 2532 (1931).
193. **Miles A.,** Philos. Trans. London, **A235,** 125 (1936).
194. Mizushima **G. J.,** Nagaytna **S.,** C. A. 16557 (1956).
195. Moulin F., Helv. 35, 167 (1952).
196. **Miiller R., Brous** C., J. Chem. Phys., **1,** 482 (1933).
197. Muraour H., Ertaud A., C. г., 237, 700 (1953).
198. Muraour H., et al. Trans. Farad. Soc., 34, 225, 255, 991 (1938).
199. **Naegeli C.,** et al. Helv. **11,** 609 (1928); **12,** 227 (1929); **15,** 49(1932)- **15,** 60 (1932).
199a. **Neitzel,** Z. Schiess. u. Spr., **8,** 211 (1913). **Zahn.** Z. Sciess. u. Spr., **27,** 1, 267 (1914).
200. **Nelles J.,** Ber., **65B,** 1345 (1932).
201. **Noddack W., Grasch E.,** Z. Elektroch. **57,** 632 (1953).
202. Noddack **W.,** Grasch E., Explosivts. I I , 69 (1956).
203. **Noelting, Michel,** Ber., **26,** 86, 88 (1893).
204. **Noelting** E., **Grandmougin,** Michel O., Ber., **24,** 2546(1891). **25,** 3328 (1892).
205. Okudo **S.** et al. C. A. 52, 8559 (1958).
206. **Oliveri-Mandala** E., Gazz., **46,** II, 137 (1916).
207. **Oliveri-Mandala E.,** Gazz.. **49,** I I , 43 (1919).
208. Oliveri-Mandala E., a. Cornelia G., Gazz., 521, 112 (1922).
209. **Ott** E., **Ohse** E., Ber., 54, 179 (1921).
210. **Pannetier G., Lecamp M.,** Bull. Fr. 1954, 1068.
211. **Pauling L., Brockway L.,** J. Am Chem. Soc., 59, 13 (1937).
212. Pamsak X., Z. Phys. Chem., 216, 246 (196П.
213. **Racz C.,** C. **г., 209,** 534 (1939).
214. Ramsperger H., J. Am. Chem. Soc., 51, 2134 (1929).
215. **Raney K,,** Bull. Am. Phys. Soc., 12, 3, 117 (1958).
216. **Raschig F.,** Ber., **40,** 4580 (1907); Germ. Pat. N 192783. 216a. **Raschig T.,** Ber. **41,** 4194 (1908).
217. **Raschig F.** Chem., Zeit. **32,** 1203 (1908).
218. **Reed R.,** Hydrazine and its Derivates, 1957.
219. Renaud P., J. Chim. Phys., 48,336 (1951).
220. Rieca B.. Gazz. m, **75,** 71 (1945).
221. Rogers **G.,** C. A 52, 6815 (1958).
222. **Rosenwasser H.** et al. J. Chem. Phys., 24, 184 (1956).
223. Rosenwasser H., C. A. 14229 (1956).
224. **Rossini F.,** Bur. of Mines Circ 500 (1952).
225. **Roth W., Miiller F.,** Ber., **62B,** 1188 (1929).
226. **Roth F.,** et al. C. A. **51,** 10730 (1957).
227. Roux **A.,** Mem. poudr., 32, 207 (1950).
228. **Sato S., Sogabe** T., C. A. 35, 3156 (1941).
229. Schaad R., C. A. 46, 1028 (1952).
230. **Schmidt K-,** Ber., **57,** 704 (1924).
231. **Schmidt A.,** Z. Schiess. u. Spr., **29,** 262 (1934).
232. **Schrader** E., Ber., 50, 777 (1917).
233. **Schwarzenbach,** Helv. 19, 178 (1936).
234. **Seifert H.,** et al., C. A. **39,** 4168 (1945).
235. Sidgwik **N.,** J. Chem. Soc., 135, 1108 (1929).
236. **Sidgwik N.,** Sutton **T.,** Thomas W., J. Chem. Soc., 406 П933).
237. **Singh K,-,** Trans. Farad. Soc., 55, 124 (1959).
238. **Smith G., et** al. J. Am. Chem., Soc., 45, 2104 (1923).
239. **Smith G.,** et al. J. Am. Chem., Soc., 52, 2806 (1930).
240. Smith, Browne, J. Am. Chem. Soc., 73, 2435 (1951). 241 **Sommer F.,** Pincas **H.,** Ber., **49,** 259 (1916).
242. **Sommer F.,** Ber., **48,** 19, 63, 2088 (1915). **Sommer F.,** Pincas H., Ber., **49,** 259 (1916).
243. Sorm **F.,** Chem. Obxor. 14, 37 (939).
244. Spencer D., J. Chem. Soc., 127, 216 (1925).
245. Swed. P. N 56575, 1919.
246. Stadler R., Z. Schiess. u. Spr., 33, 334 (1938).
247. Staudinger H., Germ. *Pat. 27*3667, 1913.
248. Stettbacher A., Protar., 8, 81 (1942); NC — 13, 23 (1942).
249. ***Stettbacher A., Z.*** Schiess. u. Spr., 15, 211 (1920).
250. Stolle R., Germ. Pat., No 205683, 1908.

251. Stolle R., Helwerth F., Ber., 47, 1132 (1914); 55, 1297 (1922).
252. Stolle R., Krauch, Ber., 47, 724 (1914).
253. Strecker W., Oxenius H., Z. anorg. Chem. **218,** 151 (1934).
254. Strecker W., Schwin E., J. pr. Chem., **152,** 205 (1939).
255. Sugden R., J. Chem. Soc., **125,** 1177 (1924).
256. Suhrmann R., Clusius K., Z. anorg. Chem., 152, 52 (1926).
257. Sutton T., Phil. Mag., 7, 15, 1001 (1933). Nature, 129, 638(1931).
258. Suzuki S., C. A. 49, 11281 (1955).
259. Suzuki S., J. Chem. Soc., (Japan) 73, 278 (1952). C. A. 46, 6907 (1952).
260. Suzuki S., C. A. 40, 6907 (1952).
261 Tanaka **J.,** Vasuda K-, C. A. 46, 11743 (1952).
262. Tanatar C. M., Ber., 32, 1399 (1899); 35, 1810 (1902).
263. Taylor C., Rinkenbach W., J. Franklin Inst., 204, 309 (1927).
264. Taylor C., Rinkenbach W., Arm. Ord. V, 824 (1925).
265. Thiele **J.,** Ber., 44, 2522, 3336 (1911).
266. Thiele }., Ber., 41, 2681 (1908). Stolle R., Ber., 2811 (1908).
267. Thiele **J.,** Ann., 288, 293, 311 (1895). Ber., 27, 31 (1894).
268. Tiede E., Ber., 49, 1472 (1916).
269. Tilden W., Millor J., J. Chem. Soc., 63, 257 (1893).
270. Titherley, J. Chem. Soc., 65, 504 (1894).
271. Titov, Z. Phys. Chem., 45, 641 (1903).
272. Todd **G.,** Parry **E.,** Nature 186, 544 (I960).
273. Traube W., Volkerodt A., Ber., 47, 938 (1914).
274. Tureck **O.,** Chem., et Ind., **26,** 781 (1932); **29,** № 6 bis, 883 (1933).
275. Turrentine W., J. Am. Chem. Soc., 33, 822 (1911).
276. Turrentine }., Moore R., J. Am. Chem. Soc., 34, 375, 382 (1912).
277. Turrentine **J.,** J. Am. Chem. Soc., 37, 1105 (1915).
278. Ubbelohde A., et al. C. A. 42, 7983 (1948).
279. U.S.P. 1906394 1933.
280. Vecnemans C., Loosjes R., C. A. 43, 4966 (1949).
281. Vournazos A., Z. anorg. Chem. 164, 264 (1927).
282. Waddington T., Gray P., C. r. 27 Cong. Intern, Chim. Ind., Brussels, 1954.
283. Wallbaum R., Z. Schiess. u. Spr., 34, 126, 161, 197 (1939).
284. Wattenberg H., Ber., 63B, 1667 (1930).
285. Wattenberg, Ber., 63, 13, 1667 (1930).
286. Wehrle et al. Amer. Pat. 2591664 (1952); C. A. 46, 6340 (1932).
287. Wesland, Mc Even, J. Am. Chem. Soc., 74, 6141 (1952).
288. West C., J. Chem. Soc., 77, 705 (1900).
289. Wiberg E., Michaud H., Z. Naturforsch. 9b, 499 (1954).
290. Wiberg E., Michaud H., Z. Naturforsch. 96, 502 (1954).
291. Wienhaus, Ziele, Ber., 65, 1461 (1932).
292. Wislicenus W., Ber., 25, 2084 (1892); Germ. Pat. 66813, 1892.
293. Wohler L., Z. ang. Chem., 24, 2099 (1911).
294. Wohler L., Germ. Pat. No 196824, 2 — III 1908.
295. Wohler L., Martin F., Z. ang. Chem., 30, 1,33 (1917). Ber., 50, 595 17).
296. Wohler L., Krupko A., Ber., 46, 2152, 2055 (1913).
297. Wohler L., Matter, Z. Schiess. u. Spr., U, 204 (1907).
298. Wohler L., Martin F., Z. Schiess. u. Spr., 12, 1, 18, 33, 39, 54, 74 (1917).
299. Wohler L., Martin F., Ber., 50, 595 (1917).
300. Wohler L., Z. anorg. Chem. 27, 1, 335 (1914).
301. **Wohler L., Rot. J.,** Z. Schiess. u. Spr., 29, 48 (1934).
302. **Wohlgemuth J.,** C. г., 199, G01 (1934).
303. **Wurster C.,** Ber., **20,** 263 (1877).
304. **Zincke T.,** J. pr. Chem. **53,** 340 (1896).

К главе 3

1. **Бубнов П. Ф.** Инициирующие ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
2. **Ефремов Н. П.** Журнал. 1919, 51.
3. **Ефремов Н.** Изв. института ФХ анализа. 1931, 5. Журнал 1927, 59.
4. **Лейтман Я.** Вопросы теории ВВ. М., Изд-во АН СССР, 1947, вып. I
5. Майльс В. Сборник статей по ИВВ. М., Госхимтехиздат, 1933, вып. 51
6. **Монсак И. Е.** Труды КХТИ. **1934, 2.**
7. **Шарвин В.** Журнал. **1910.**
8. **Auberstein P., J.** Emeures, Mem. poudres **39,** 7 (1957).
9. **Bantlin A.,** Ber., **10,** 524 (1877); **U,** 2099 (1878).

10. **Benedikt R., Hubl.,** Monats. Chem. 2, 323 (1881).
11. **Blanksma J.,** Rec., 21, 258 (1902).
12. **Borsche W., Feske E.,** Ber., **61,** 692 (1928).
13. **Bottger R., Will H.,** Ann. 58, 273 (1846).
14. **Brit.** P. No 162578, 21. Y. 1921.
15. **Brit.** P. No 1777444, 1922.
16. **Brun W.,** Am. Pat. 2097510 (1935, 1937); C. 1938, I, 804. Canad. P. 373990 (1936, 1938); C. 1938, II, 4016.
17. **Chevreul M.,** Ann. Chim., 1, 66, 225 (1808).
18. **Crone W., Adams O.,** Analyt. Chem. **27,** 2014 (1955).
19. **Datta R., Warma P.,** J. Am. Chem. Soc., **41,** 2039 (1919).
20. **Davis T.,** J. Am. Chem. Soc., **43,** 594 (1921).
21. **Einbeck H., Jablonski L„** Ber., **54,** 1084 (1921).
22. **Elek A., Sobotka H.,** J. Am. Chem. Soc., **48,** 501 (1926).
23. **Erdmann, J.** prakt. Chem. **37,** 385 (1846).
24. **Ferve,** Bull. **39,** 585 (1883).
25. **Ficheroulle H., Kovache A.,** Mem. poudres **31,** 7 (1949).
26. **Fitz A.,** Ber., 8, 631 (1875).
27. Fr. P. 755549 14 3 1933.
28. **Flaygon T.,** Nature 181, 42 (1958). C. A. 10730a (1958).
29. **Germ.** Pat. 76511, 1893.
30. **Germ.** Pat. 78103, 78, 1894.
31. **Germ.** Pat. 386517, 1923; Ger. P. 407416, 1924.
32. **Germ.** Pat. 576658, 1933; Germ. P. 695067 (1940).
33. **Grant R., Tiffony J.,** Ind. Eng. Chem., **37,** 661 (1945).
34. **Griess P.,** Ber., **7,** 1223 (1874).
35. Ger. P. 285902, 78, 1914.
36. **Hellera J.** prakt. Chem., 2, **129,** 211 (1931).
37. **Hemmelmayer,** Monsts. Chem., **26,** 194 (1905).
38. **Herte! E., Schneider D.,** Z. Phys. Chem., **B12,** 139 (1931).
39. **Jerusalem** G., J. Che. Soc., 95, 1978 (1909).
40. **Kast H., Haid A.,** Z. ang. Chem., 38, 43 (1925).
41. **Kaufmann H., Pay E.,** Ber., **37,** 725 **(1904).**
42. **Koettnitz,** Z. Elektroch. 34, 760 (1928).
43. **Kostanecki S., Feinstein B.,** Ber., **21,** 3119 (1888).
44. **Luppman E., Eletsuer,** Monats. Chem., 6, 807 (1885).
45. **Majrich A.,** Chem. Obz., 2, 225 (1927).
46. **Medard L.,** Mem. poudres, 37, 25 (1955); 33, 323 (1951).
47. **Medard L., Barlot J.,** Mem. poudres **34,** 159 (1952).
48. **Merz U., Zetter G.,** Ber., **12,** 681, 2039 (1879).
49. **Michael, Norton,** Ber., **9,** 1752 (1876).
50. **Miles F.,** J. Chem. Soc., 2532 (1931).
51. **Nolting E., Collin A.,** Ber., **17,** 259 (1884).
52. Piccard J., Humbert A., Ber., 9, 1479 (1876).
53. **Pristera** F., H a l i k M. et al. Analvt. Chem. 32, 506 (1960).
54. **Rinkenbach W.,** J. Am. Chem. Soc., 52, 116 (1930).
55. **Rosen B.,** J. Am. Chem. Soc., 77, 6517 (1955).
56. Rosenwasser H., C. A. 14229 b, 1956.
57. Sah P., **J.** Chin. Chem. Soc., 1, 92 (1933).
58. Salkowski U., Ber., 8, 636 (1875).
59. Schmidt A., Z. Schiess. u. Spr., 29, 262 (1934).
60. Smith **L.,** Physic. Rev. 2, 25, 875 (1925).
61. Schmidt R., Z. Schiess. u. Spr., 38, 148 (1943).
62. Sweed. Pat. 56575, 9.1V. 1919.
63. Singh S., S'ngh K., C. A. 1831 e, 1958.
64. Smith L., Physic. Rev. 2, 25, 875 (1925).
65. Srinivasan M., Mitra M., Science a Culture 12, 502 (1947).
66. Stenhcuse **J.,** Jahresbcr. 8, 554 (1870). Chem. News 23, 193 (1871). Ann., 188, 353 (1879).
67. Stettbacher A., Nitrccell. 8, 36 (1937).
68. Suzuki A., J. ind. *Expl. Soc.,* J a p a n 14, 142 (195*8). C.* A. 49, *1128* (1955).
69. Taylor C., Rinkenbach **W.,** J..-Am. Chem. Soc., 45, 1218 (1923).
70. Tiedeschi V., Ber., 12, 1267 (1879).
71. Travagli G., C. A. 45, 7544 П951).
72. **Турке** P., Ber., 16, 551 (1883).
73. U'S. P. 2137234, 1937; C. A. 1939, 33, 1942.

74. U S. P. 2246963, 1931.
75. U S. P. 2301912, 1942.
76. U S. P. 2105635, 1935, 1938; C. A. 1938, 1. 3153.
77. U S. P. 1999728 193-5.
78. U s! *P.* 2295104', 1943; 2352964, 1944; 2702746, 1952; C. A. 40, 7856 (1955).
79. U S. P. 2105635, 1938; C. A. 1938, 1. 3153.
Browne O., Reid E., J. Am. Chem. Soc., 49, 836 (1927). Gilman H., Robison J., J. Am. Chem. Soc., 52, 1977 (1930).
80. U S. P. 2020665 (1933, 1935); C. A. 1936, I, 2019.
81. U S. P. 2265230, 1941; C. A. 36, 2146 (1942).
82. U S. P. 2137234, (1933, 1938); C. A. 33 (1939). US. P. 2275160—73, (1940, 1942); C. A. 36, 4340 (1942).
83. Vermeulen H., Rec., 38, 106 (1919).
84. **Wagner,** Ann., **84,** 285 (1852).
85. **Wallbaum R.,** Z. Schiess. u. Spr., 34, 126, 161, 197 (1939).

К главе 4

Беляев А. Ф., Беляева А. Е. ДАН. **1946, 52.**
Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимпродукт, 1955.
Вуколов С. **П. М.** Бертло и взрывчатые вещества. Сборник статей **М.** Бертло. Изд-во АН СССР, 1927.
Голосенко О. Заводская лаборатория. 1936, 5.
Казнцина J1. А. и др. Успехи химии. 1966, 5.
Саундерс. Ароматические диазосоединения. М., ГОНТИ, 1938.
Филнппычев С. Химия и технология азокрасителей. М., ГОНТИ, 1938.
Фишбейн М. С. Перхлораты диазобензола и его производные. **М.,** Госхимтехиздат, 1933, вып. 50.
Чельцов И. М. Взрывчатые вещества. 1883, ч. II, 5.
Anderson L., Roudel M., J. Am. Chem. Soc., 67, 955 (1945).
Bamberger E., Ber., 28, 337 (1895).
Benediki R., Hiibl A., Monats. 2, 327 (1881).
Berthelot M., Viellie P., Bull. Soc. Chim., 2, 37, 386 (1882).
Borsche W., Feske B., Ber., 61, 700 (1928).
Clark L., Ind. Eng. Chem., 25, 663 (1933).
Clusius K., Z. ang. Cham., 64, 354 (1954); 66, 505 (1952); Clusius K- et al. Helv. 35, 1548 (1952).
Curtius T., Dedichen, J. prakt. **Chem., 50, 268 (1894).**
Davis T., Huntress, Am. Pat. **1828960 (1930, 1931); C. A. 1932.**
Escales R., **Stettbacher** A., Initialexplosivstoffe, Leipzig, 1917.
Ficheroulle H., Kovach A., Mam. poudr. 31, 7 (1949).
Griess P., Ann., **106, 123 (1860); 113, 201 (1858).**
Hancock R., Pritchett L., Am. Pat. 1952591, cl. 260—09. C. A. 1934, II, 1687.
Hantzsch A., Ber., **36, 2056 (1903).**
Hantzsch A., Davidson W., Ber., 29, 1523 (1896).
Hantzsch A., Livschitz J., Ber., **45, 3011 (1912).**
Henkin H., Gill R., Ind. Eng. **Cham., 44, 1391 (1952).**
Herz E., Germ. Pat. 258699, 1911.
Herz E., Germ. **Pat. 391427 (1920, 1924).**
Herz E., Germ. Pat. 207563 (1922, 1923).
Kaufmann H., Pay E., Ber., 39, 323 (1906).
Knoevenagel E., Ber., 23, *2995 (1890).*
Kerji D., J. **Cham. Soc., 121, 545 (1910).**
Leimbach, Z. ang. Chem., **39, 432 (1926).**
Meldola K-, J. Cham. Soc., 95, 1384 (1909).
Meldola K-, *Forster* **M., J. Cham. Soc., 540 (1917).**
Muraour H., Ertaud A., C. r. 237, 700 (1953).
Nash H., Am. **Pat. 2186425 (1937, 1940).**
Noeliing E., Grandmougin E., Ber. **25, 3329 (1892).**
Saunders K-, The Aromatic Diaso-Compounds and their Technical Applications, London, **1949.**
39a. Steppes, Germ. Pat. 291156, 11.VIII. 1915.
Stettbacher A., Z. Schiess. u. Spr. **11, 147 (1916).**
Suzuki A., C. A. 49, 11281 (1955).
Tomlinson W., Cham. Eng. News 29, 5473 (1951).

Travagli G., Atti accad. sci Ferrata 27, 3 (1949—50); C. A. 45, 7541 (1951).
Tsuki T., Kikuchi S., Japan Pat. **4443 (54), 1954, С. А. 49, 10628, 1955.**
Турке P., Ber., 16, 552 (1883).
Vermulen H., Rec. Traw. Chim., **38, 106 (1919).**
Vorlander D., Ber., **39, 2713 (1906). Hoffman K-, Arnold! H.,** Ber., **39, 3147 (1906).**
Wohler L., Matter 0., Schiess. **u. Spr., 181, 203 (1907).**
Wolf L., Ann., 312, 126 (1900).

К главе 5

1. **Бубнов П. Ф.** Инициирующие ВВ. М., Оборонгиз, 1940.
2. **Ганулевич Н.** Татразен. Сборник статей «Взрывчатые вещества». **М.,** Госхимтехиздат, 1934, вып. 21.
3. **Каст Г., Мец** А. Химические исследования взрывчатых веществ. М., Госхимтехиздат, 1934.
4. **Фишбейн М. С., ПОХ. 1937, 2.**
5. **Bladin, Ber., 18, 1549 , 2911 (1885); 19, 2598 (1886); 25, 1412 (1892).**
6. **Evan W., Rigg M., J. Am. Chem. Soc., 73, 4275 (1951).**
7. **Ficheroulle H., Kovache A.,** Mem. poudres 31,7 (1919).
8. **Forster M., Gazz., 95, 183 (1905).**
9. **Freund M., Paradies T.,** Ber., **34, 3119 (1901).**
10. **Ger. Pat. 390396, 1924.**
11. **Ger. Pat. 370574 (1920); Franz. Pat. 742643 (1933);** US **P. 38460 (1933);** US **P. 2116878 (1938).**
12. **Hantzsch A. Vogt,** Ann., **314, 339 (1901).**
13. **Hattori K., Lieber E., Horwiiz J.,** J. Am. Chem. Soc., **78, 413 (1956); Analyt. Chem., 25, 353 (1953).**

14. **Henry R., Finnegan W.,** J. Am. Cham. Soc., **76, 290 (1954).**
15. Herz E., Germ. Pat. 562511 (1932); 547685 (1931); 370574, Am. Pat. 2066954 (1932).
16. **Hofmann K., Roih R.,** Ber., **43,** 682 (1910). **Hofmann K-, Hock H.,** et al. Ann., **380,** 134 (1911). **Hofmann K., Roih R.,** Ber., **44,** 2946 (1911).
17. **Hofmann K-, Arnoldi H.,** Ber., **39, 3147 (1906).**
18. Hofmann K-, Hock H., Ber., 43, 1867, 1878 (1910).
19. **Lieber** E., **Levering J.,** J. Am. Cham. Soc., 73, 1313 (1951).
20. **Muraour H., Ertaud A.,** C. r. **237,** 700 (1953).
21. **Olivery-Mandala E., Passalacqua T.,** Gazz., **43, II, 471 (1913).**
22. **Patinkin S., Horwitz J., Lieber E.,** J. Am. Chem. Soc., **77, 562 (1955).**
23. **Palazzo,** Atti. Read., 19, 1. 218 (1910); Gazz., 43, II, 69, 563 (1913).
24. Rathbsurg W., Friedrich, Brit. P. 195344 (1922). Brit. P. 185555 (1921—22).
25. **Rinkenbach W., Burton O.,** Army Ordn. **XII, 1120 (1931).**
26. **Stolle R.,** Ber. 62, 1118 (1929); Germ. Pat. 426346, 1926.
27. ***Stolle*** R., Ber., 62, **1120 (1929).**
28. **Suzuki** A., C. A. 49, 1122 (1955).
29. **Thiele J.,** Ann., **270,** 5, 46 (1892); **303,** 40, 57 (1898); **305,** 64 (1899).
30. **Wallbaum R.,** Z. Schiess. u. Spr., 34, 129 (1939).
31. **Wild G.,** Chemistry and industry, 1543 (1957).

К главе 6

1. **Беляев А. Ф., Беляева А. Е.** ДАН. **1946, 52.**
2. **Березовская Ф. и** др. **ЖФХ. 1944, XVIII,** вып. **7—8.**
3. **Губен И.** Методы органической химии. М., Госхимтехиздат, **1935,** т. **3,** вып. III.
4. **Карножнцкнй В.** Органические перекиси. М., ИЛ, 1961.
5. **Сочилин** Е. **Г., Ашимов,** Труды ЛТИ. 1947, XIII.
6. **Фншбейн М.** С. Гексаметилентрипероксиддиамин. М., ОНТИ НКТП, 1935, вып. II.
7. **Bayer A., Villiger V.,** Ber., **33,** 2479 (1900); Ber., **32,** 3625 (1899).
8. Bayer A., Villiger V., Ber., 33, 124, 858 (1900); Ber., 32, 3625 (1899).
9. **Farmer E.,** J. Chem. Soc., 84, v. X. Z (1921).
10. **Ficheroulle H., Kovache A.,** Mam. poudres 31, 7 (1949).
11. **Girsewald** C., Ber. **45,** 2571 (1912). **Girsewald** C., Siegens, Ber., **54,** 4901 (1922). Girsewald C., Germ. Pat. 263459 (1912); Germ. Pat. 274522 (1912).
12. **Ger P.** 428176, 8 III, 1925.
13. **Jaques, Wells,** Brit. Pat. 23450, 14.X.1912.
14. **Koester,** Untersuchungen iiber die sogenannte Grenzladung von Initialex- plosivstoffen, Berlin, 1929.
15. **Lecoq,** Bull. Soc. Chim. Belg. 42. 531 (1933).
16. **Legler L.,** Ber., 18, 3343 (1885).
17. **Leulier,** J. Pharm. Cham., 7, 15, 222 (1917).
18. **Metz L.,** Z. Schiess. u. Spr., 23, 306 (1928).
19. **Muraour H.,** Bull., **51, 1152 (1932).**
20. **Pechmann H., Vanino L.,** Ber., 27, 1510 (1894).
21. **Peters E., Smiih R.,** Ind. Eng., Chem., **19,** 976 (1946).
22. **Schmidt A.,** Z. Schiess. u. Spr., 29, 262 (1934).
23. **Swern D.,** Cham. Revs., 45, 1 (1949).
24. Taylor C., Rinkenbach W., Army Ordn. 5, 25, 463 (1924). J. Frankl. Inst. **204,** 369 (1927).
25. **Wolfenstein K-,** Ber., **28,** 2265 (1895).

К главе **7**

1. **Долгопольскнй И.** и др. ЖПХ. 1946. XIX, 12.
2. **Коршак В. В., Замятина В,** Изд-во АН СССР, 1946, I.
3. **Мясников М.** Статья в Ann. 1861, 118.

4. **Неорганические синтезы.** М., ИЛ, 1951, 2.
5. **Ньюленд Ю., Фогт Р,** Химия ацетилена. М., ИЛ, 1947.
6. **Поляков Н.** Журнал аналитической химии. 1953, VIII.
7. **Arth,** C. г. **124,** 1534 (1897).
8. Berthelot M., C. г. 54, 1044. 1070 (1862); Ann. Chim. Phys., 9, 385 (1866).
9. **Blochmann,** Ann., **173,** 167 (1874).
10. **Boettger R.,** Ann., **109,** 35) (1859).
11. **Brameld V.** et al. J. Soc. Chem. Ind., (London) **66,** 341 (1947).
12. **Burkard E., Travers** 1W., J. Chem. Soc., **81,** 1270 (1902).
13. **Chawastelon, C.** r. **124,** 1364 (1897).
14. **Durand L.,** C. r. **177,** 694 (1923).
15. **Eggert J., Schimank,** Ber., **51,** 454 (1918).
16. **Ferber** E., **Roer** E., J. pr. Chem., **139,** 277 (1934).
17. **Keiser E.,** Am. Chem. Ind., **14,** 285 (1892).
18. **Keiser E.,** Am. Chem. J. **15,** 535 (1893). J. Chem. Soc., **66, I,** 61 (1894). J. Chem. Sos. 66. 1, 61 (1894).
19. **Lebeau P., Picon, 156,** 1077 (1913).
20. **Matignon,** C. r. **124,** 775, 1026 (1897).
21. **Moisson H.,** C. r. **126,** 32 (1898); **127, 911** *(1898).*
22. **Moly J., Kuca L.,** Cham. Listy 11, 47, 1575 (1953).
23. **Nieuwland J.,** R. **Vogt.** «The Chemistry of Acetylen», Reinhold, N. Y. <1945).
23a. **Burkard E., Travers M.,** J. Chem. Soc., **81,** 1270 (1902).
24. **Picon,** Bull., 4. **29,** 709 (1921).
25. **Plimpton R., Travers M.,** J. Chem. Soc., 65, 264 (1894).
26. **Quet,** C. **r. 46,** 903 (1858).
27. **Reppe W.,** et al. Ann., **596,** 6 (1955).
28. **Scheiber J.,** et al. Ber., **41,** 3816 (1908); **44,** 210 (1910).
29. **Stadler R.,** Z. Schiess. u. Spr., 33, 269, 302 (1938).
30. Stettbacher A., Z. Schiess. u. Spr., U, 1 (1916).
31. **Stettbacher A.,** Nitrocell. **11,** 227 (1940); **13,** 23 (1942).
32. **Tamman G., Kroger** C., Z. anorg. Chem., 169, 1 (1928).
33. **Taylor** C., **Rinkenbach W.,** J. Frank!. Inst., **204,** 369 (1927).
34. **Vestin R., Ralf** E., Acta Chem. Scand. 3, 101 (1949); C. A. **49,** 3795 <1955).
35. **Vogel, Reischauer,** Jahresber. 208, 1858.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

О Г Л А В Л Е Н И Е

Лев Ильич Багал

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ИНИЦИИРУЮЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Редактор издательства *В. Д. Солоненко* Художник *Е. В. Бекетов*
Технический редактор *И. И. Скотникова* Корректор *Е. П. Карнаух*

Сдано в набор 19/VIII 1975 г. Подписано к печати 25/XI 1975 г. Т-18231.
Формат 60x 907i6- Бумага машинно-мелованная. Печ. л. '28,50. Уч.**-изд. л. 29,95**
Цена 1 р. 82 к. Тираж 2000 экз. Изд. зак. 770. Тип. зак 482

Издательство «Машиностроение*, 107885, Москва, Б-78, 1-й Басманный пер., 3

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10

Рис. 2.4. Схема амидного аппарата:
1 — отверстие для загрузки
ка; 3 — штуцер для выхода
аммиака; *4* — трубка для термометра или термопары;
5 —барботер; *6* — спускная труба для спуска амида натрия

* Эйксантон в сочетании с глюкуроновой кислотой в виде так называемой эйксантиновой кислоты имеется в индийской желтой краске, получаемой в Индии из мочи коров, питающихся листьями манго.